

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年7月18日 (18.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/055612 A1

- (51) 国際特許分類: C09D 4/00, 5/00, 7/12, 201/00, B32B 27/18, G02B 1/11
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00179
- (22) 国際出願日: 2002年1月15日 (15.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-6325 2001年1月15日 (15.01.2001) JP
特願2001-220330 2001年7月19日 (19.07.2001) JP
特願2001-220332 2001年7月19日 (19.07.2001) JP

(YOSHIHARA, Toshio) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 篠原 誠司 (SHINOHARA, Seiji) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 塩田 聡 (SHIODA, Satoshi) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 裕子 (SUZUKI, Hiroko) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 岸本 達人, 外 (KISHIMOTO, Tatsuhito et al.); 〒104-0031 東京都中央区京橋一丁目16番10号オークビル京橋4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒162-8001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 Tokyo (JP).

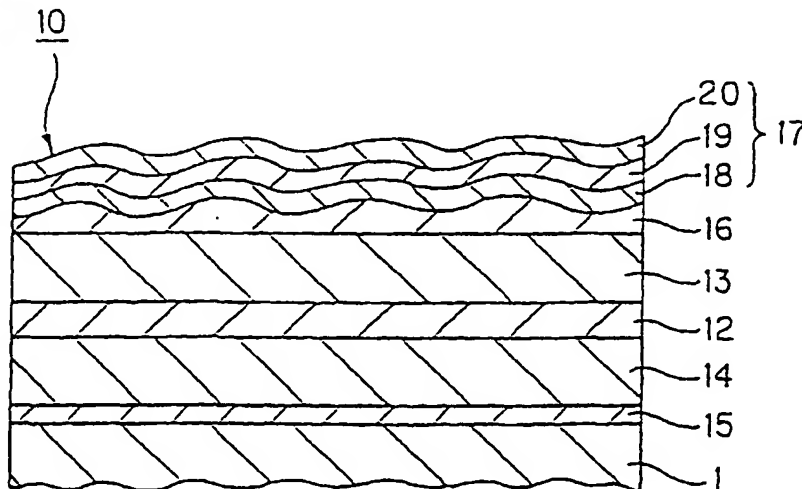
添付公開書類:
— 国際調査報告書

(72) 発明者: および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉原 俊夫

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COATING COMPOSITION, COATING FILM THEREOF, ANTIREFLECTION COATING, ANTIREFLECTION FILM, IMAGE DISPLAY, AND INTERMEDIATE PRODUCT

(54) 発明の名称: コーティング組成物、その塗膜、反射防止膜、反射防止フィルム、画像表示装置、及び、中間製品



(57) Abstract: A coating material capable of forming a high-quality thin film having a regulated refractive index; a coating film formed from the coating material; an antireflection coating comprising the coating film; an antireflection film to which the antireflection coating is applied; and an image display. The coating composition comprises (1) rutile-form titanium oxide having primary particle diameter of 0.01 to 0.1 μm and coated with an inorganic compound for reducing or eliminating the photocatalytic activity and with an organic compound having an anionic polar group and/or an organometallic compound, (2) a binder ingredient curable with an ionizing radiation, (3) a dispersant having an anionic polar

group, and (4) an organic solvent. The coating film formed from the coating composition is suitable for forming a light-transmitting layer constituting or contained in a single- or multi-layer antireflection coating (17), in particular, a medium-refractive-index layer (18), high-refractive-index layer (19), or hard coat layer (16) having a high refractive index.

[続葉有]

WO 02/055612 A1

10/22/875

WO 02/055612 A1



(57) 要約:

屈折率の調節された高品質の薄膜を形成し得る塗工材料、当該塗工材料を用いて形成した塗膜、当該塗膜を用いた反射防止膜、当該反射防止膜を適用した反射防止フィルム及び画像表示装置を提供する。(1) 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び/又は有機金属化合物により被覆され、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、(4) 有機溶剤、を含有するコーティング組成物から形成した塗膜は、単層型又は多層型の反射防止膜 17 を構成する光透過層、特に中屈折率層 18、高屈折率層 19、又は高屈折率を有するハードコート層 16 を形成するのに好適である。

明 細 書

発明の名称

- コーティング組成物、その塗膜、反射防止膜、反射防止フィルム、画像表示装置、及び、中間製品

技術分野

- 本発明は、分散性、分散安定性、塗工適性に優れるコーティング組成物、及び、当該コーティング組成物を用いて形成した光学薄膜に関する。より具体的には、屈折率を調節された光学薄膜であり、代表的にはLCDやCRT等の表示面を被覆する反射防止膜を構成する層、特に、中～高屈折率層の支持層としての機能と高屈折率層としての機能を併せ持つ高屈折率ハードコート層、及び、蒸着層などの隣接層との密着性が良好な中～高屈折率層を形成するのに適したコーティング組成物に関する。

- また、本発明は、当該コーティング組成物を用いて形成した塗膜の層を有する反射防止膜、及び、そのような反射防止膜を適用した反射防止フィルム及び画像表示装置にも関する。

背景技術

- 液晶ディスプレイ（LCD）や陰極管表示装置（CRT）等の画像表示装置の表示面は、その視認性を高めるために、蛍光灯などの外部光源から照射された光線の反射が少ないことが求められる。

- 透明な物体の表面を屈折率の小さい透明皮膜で被覆することにより反射率が小さくなる現象が従来から知られており、このような現象を利用した反射防止膜を画像表示装置の表示面に設けて視認性を向上させることが可能である。反射防止膜は、十分な硬度を確保する目的で基材上にハードコート層を設け、そ

の上に最表面の屈折率を小さくするためにハードコート層よりも屈折率の小さい低屈折率層を設けた層構成、または、反射防止効果を更に良好にするために前記ハードコート層の上に中～高屈折率層を1乃至複数層設け、中～高屈折率層の上に最表面の屈折率を小さくするための低屈折率層を設けた層構成を有する。

このような反射防止膜の高屈折率層又は中屈折率層には、反射防止膜にした時に十分な効果を発揮できる屈折率や透明性等の光学特性、及び、隣接する他の層（ハードコート層や低屈折率層）との密着性や耐擦傷性等の物理特性が要求される。

10 反射防止膜の高屈折率層または中屈折率層を形成する方法は、一般に気相法と塗布法に大別され、気相法には真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的方法と、CVD法等の化学的方法とがあり、塗布法にはロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、スプレー法、浸漬法、及び、スクリーン印刷法等がある。

15 気相法による場合には、高機能且つ高品質な薄膜の高屈折率層及び中屈折率層を形成することが可能だが、高真空系での精密な雰囲気制御が必要であり、また、特殊な加熱装置又はイオン発生加速装置が必要であり、そのために製造装置が複雑で大型化するために必然的に製造コストが高くなるという問題がある。また、高屈折率層及び中屈折率層の薄膜を大面積化したり或いは複雑な形状を持つフィルム等の表面に薄膜を均一な膜厚に形成することが困難である。

20 一方、塗布法のうちスプレー法による場合には、塗工液の利用効率が悪く、成膜条件の制御が困難である等の問題がある。ロールコート法、グラビアコート法、スライドコート法、浸漬法及びスクリーン印刷法等による場合には、成膜原料の利用効率が良く、大量生産や設備コスト面での有利さがあるが、一般的に、塗布法により得られる高屈折率層及び中屈折率層は、気相法により得られるものと比較して機能及び品質が劣るという問題点がある。

近年、優れた品質を有する高屈折率層及び中屈折率層の薄膜を形成し得る塗布法として、有機物からなるバインダーの溶液中に酸化チタンや酸化スズ等の高屈折率微粒子を分散させた塗工液を基板上に塗布し、塗膜を形成する方法が提案されている。

- 5 中～高屈折率層を形成する塗膜は可視光領域において透明であることが必須であるため、高屈折率微粒子としては一次粒子径が可視光線の波長以下である所謂超微粒子を使用すると共に、当該高屈折率微粒子を塗工液中及び塗膜中に均一に分散する必要がある。しかしながら一般に、微粒子の粒子径を小さくしていくと、微粒子の表面積が大きくなり、粒子間の凝集力が増大する。そして、
- 10 塗工液の固形成分が凝集すると、得られる塗膜のヘイズが悪化する。従って、高屈折率層及び中屈折率層の薄膜を形成する塗工液には、ヘイズの小さい均一な塗膜を形成するために十分な分散性を有することが求められる。また、塗工液には、長期間に渡って容易に保存できるように十分な分散安定性を有することが求められる。
- 15、 超微粒子の凝集という問題は、当該超微粒子に対して良好な分散性を示す分散剤を使用することにより解決することができる。分散剤は、凝集する微粒子間に浸透しながら微粒子表面に吸着し、分散処理の過程で凝集状態をほぐしながら溶剤中への均一分散化を可能とする。しかしながら、超微粒子は表面積が増大しているので、これを塗工液中に均一に分散させ、長期保存に耐え得るほどに安定化させるためには大量の分散剤が必要になる。塗工液に大量の分散剤を配合すると、当該塗工液を用いて形成した塗膜にも分散剤が多量に存在することとなり、分散剤がバインダー成分の硬化を妨げ、塗膜の強度を極端に低下させる。
- 20

さらに、塗工液には、大量生産の観点から大面積薄膜を容易に形成できるように、塗工時に均一に薄く塗布することができ、且つ、乾燥むらが生じないように塗工適性が求められる。

25

また、中～高屈折率層には、当該中～高屈折率層に隣接しているハードコート層や低屈折率層に対して十分な密着性を有することが求められる。いわゆるウェット法により塗工液から形成した中～高屈折率層の上に、蒸着法などのいわゆるドライコーティング法により酸化ケイ素 (SiO_x) 膜などの低屈折率層を形成する場合には、密着性が極めて足りず簡単に剥離してしまうので、特に優れた密着性が求められる。

また、ハードコート層は本来、反射防止膜の傷付きを防止するために中～高屈折率層の支持層としての役割を持っているが、このハードコート層に高屈折率微粒子を配合して、中～高屈折率層としての機能を併せ持つ高屈折率ハードコート層とする場合には、反射防止膜の構成層数を減らすことができる。しかし、中～高屈折率層の厚さは $5 \sim 200 \text{ nm}$ 程度、好ましくは $50 \sim 160 \text{ nm}$ 程度であるのに対して、ハードコート層は十分な硬度を確保するという本来の目的のために $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度、好ましくは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度、更に好ましくは $2 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度とかなり厚く形成されるので、高屈折率ハードコート層を中～高屈折率層用塗工液と同様の塗工液を用いてウェット法により形成する場合には、中～高屈折率層をウェット法により形成する場合にも増して高屈折率微粒子の凝集による透明性の悪化を招きやすい。しかも、ハードコート層には高い硬度が求められるのに対して、上記したように分散剤には塗膜のバインダー硬化を妨げる性質があるので、ハードコート層用塗工液に配合できる分散剤の量は、中～高屈折率層用塗工液にも増して制限される。従って、高屈折率ハードコート層用塗工液に対する分散剤削減の要求は、中～高屈折率層用塗工液に対するよりも、さらに厳しい。

発明の開示

本発明は上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、その第一の目的は、分散性、分散安定性に優れ、ヘイズの小さい塗膜を形成し得る保存性の良いコ

ーティング組成物を提供することにある。

また、本発明の第二の目的は、分散性、分散安定性と共に、塗工適性にも優れた大面積薄膜を形成し得るコーティング組成物を提供することにある。

本発明の第三の目的は、塗膜形成後、バインダー成分の硬化により十分な塗
5 膜強度が得られるコーティング組成物を提供することにある。

本発明の第四の目的は、隣接層、特に蒸着層に対して十分な密着性を有する塗膜が得られるコーティング組成物を提供することにある。

本発明の第五の目的は、上記第一乃至第四のうち少なくとも一の目的を達成し得るコーティング組成物を用いて、屈折率の調節された高品質の光学薄膜として利用可能で、特に反射防止膜の少なくとも一層を形成するのに好適な塗膜
10 を提供することにある。

本発明の第六の目的は、透明性、膜強度、隣接層に対する密着性、膜厚の均一性などの諸性能に優れた光透過層を積層してなる高品質の反射防止膜を提供することにある。

15 また、本発明の第七の目的は、透明性、膜強度、隣接層に対する密着性、膜厚の均一性などの諸性能に優れると共に屈折率も十分に高い高屈折率層及び／又は中屈折率層を備えた、高品質の反射防止膜を提供することにある。

また、本発明の第八の目的は、中～高屈折率層及び低屈折率層の下地として形成した時に、硬度、透明性、隣接層に対する密着性、膜厚の均一性などの諸
20 性能に優れ、反射膜の硬度を向上させるハードコート層として機能し得ると共に、屈折率が高く、中～高屈折率層としても機能し得る高屈折率ハードコート層を備えた、高品質の反射防止膜を提供することにある。

また、本発明の第九の目的は、上記目的を達成しうる反射防止膜を設けた反射防止フィルム及び画像表示装置を提供することにある。

25 本発明は、これらの目的のうち少なくともひとつを解決するものである。

上記課題を解決する本発明は、以下の基本原理に基づいて構成される

A. 本発明に係るコーティング組成物

上記課題を解決するための本発明に係るコーティング組成物は、少なくとも、

- (1) 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され、0.01～0.1
5 μm の範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、(4) 有機溶剤、からなることを特徴とする。

本発明に係るコーティング組成物は、高屈折率のルチル型酸化チタンを含有しているため、塗膜の屈折率を容易に調節することができる。本発明のコー
10 ティング組成物には、酸化チタンを均一且つ安定的に分散させるために酸化チタンと共にアニオン性の極性基を有する分散剤が配合されている。さらに本発明のコーティング組成物においては、酸化チタンが無機化合物で被覆されていると共に、アニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆されている。酸化チタンを有機化合物や有機金属化合物で表面処理し
15 てバインダー成分等に対する親和性を付与することにより、塗工液中での酸化チタンの分散性を、さらに向上させることができる。

従って、上記のコーティング組成物は、高屈折率の酸化チタンの超微粒子を十分に分散させることが可能であり、また分散安定性にも優れているので、分散剤の使用量を少量に抑えることが可能であり、当該コーティング組成物を被
20 塗布面に塗布し電離放射線の照射により硬化させることにより、反射防止膜などの光学部材に必要な高い屈折率と透明性が得られると共に、十分な塗膜強度及び隣接層との密着性を得ることができる。

すなわち、本発明のコーティング組成物は、アニオン性の極性基を有する分散剤の配合とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物による被覆によって、酸化チタンの優れた分散性及び分散安定性を有してお
25 り、屈折率の調節された、ヘイズの小さい、さらには膜強度や隣接層との密着

性も良好な透明膜を形成することができる。

また、本発明のコーティング組成物は、ポットライフも長い。また、本発明のコーティング組成物は塗工適性にも優れ、均一な大面積薄膜を容易に形成することができる。

- 5 さらに、本発明においては、酸化チタンの光触媒活性を無機化合物による表面処理を行って低下又は消失させて用いるので、バインダー成分の劣化に伴う塗膜の強度低下や、反射防止性能低下の原因となる黄変現象が起こり難い。

- 特に、上記のコーティング組成物は、酸化チタンの配合量を変えて調節できる屈折率の範囲から考えて、中屈折率層、高屈折率層又は高屈折率ハードコート層を形成するのに適している。
- 10

従って、本発明によれば、透明性、膜強度、隣接層に対する密着性、膜厚の均一性などの諸性能に優れると共に屈折率も十分に高い高屈折率層及び／又は中屈折率層を備えた、高品質の反射防止膜が提供される。

- また、本発明によれば、中～高屈折率層及び低屈折率層の下地として形成した時に、硬度、透明性、隣接層に対する密着性、膜厚の均一性などの諸性能に優れ、反射膜の硬度を向上させるハードコート層として機能し得ると共に、屈折率が高く、中～高屈折率層としても機能し得る高屈折率ハードコート層を備えた、高品質の反射防止膜も提供される。
- 15

- この場合、当該高屈折率ハードコート層の表面を微細凹凸形状に形成して、防眩層（アンチグレア層）として機能するハードコート層としてもよい。
- 20

- 酸化チタンを被覆する前記無機化合物としては、アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化スズ、アンチモンをドーピングした酸化スズ（ATO）、スズをドーピングした酸化インジウム（ITO）、亜鉛をドーピングした酸化インジウム（IZO）、アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛（AZO）、及び、フッ素をドーピングした酸化スズ（FTO）よりなる群から選ばれる化合物が好適に用いられる。
- 25

アニオン性の極性基を有する前記の分散剤としては、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖にアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有し、数平均分子量が2,000から20,000の化合物が好適に用いられる。

- 5 電離放射線硬化性のバインダー成分としては、アニオン性の極性基を有するバインダー成分を用いるのが好ましい。アニオン性の極性基を有するバインダー成分は、酸化チタンとの親和性が高く、分散助剤として作用するので、コーティング組成物中および塗膜中での酸化チタンの分散性を向上させ、また、分散剤の使用量を減らす効果もあるので好ましい。分散剤はバインダーとしては機能しないので、分散剤の配合割合を減らすことによって塗膜強度の向上を図ることができる。

- 前記バインダー成分としては、分子中に水酸基を残したものを用いるのが好ましい。水酸基はアニオン性の極性基であり酸化チタンに対する親和性が高いので、水酸基を有するバインダー成分は分散助剤として作用し、上記分散剤
15 の配合量を減らすことが可能である。

- バインダー成分は、アニオン性の極性基として水素結合形成基を有するものが特に好ましい。バインダー成分が水素結合形成基を有する場合には、アニオン性極性基としての効果により酸化チタンの分散性を向上させることに加えて、水素結合によりハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層、透明
20 導電層などの隣接層相互間の密着性を向上させることが可能となる。

特に、水素結合形成基を有するバインダー成分を配合したコーティング組成物を用いて中～高屈折率層を形成する場合には、当該中～高屈折率層の上に密着性の高い蒸着膜、例えば酸化ケイ素 (SiO_x) 蒸着膜を形成することができ、非常に有用である。

- 25 水素結合形成基を有するバインダー成分として、具体的には、分子中に水酸基を有するバインダー成分を用いることができる。分子中に水酸基を有するバ

インダー成分としては、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、またはジペンタエリスリトール多官能メタクリレートが好適に用いられる。これらは、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールのもともと
5 の水酸基を分子中に残している。

本発明に係る中～高屈折率層又は高屈折率ハードコート層が水素結合形成基を含有すると共に、これらに隣接する層も水素結合形成基を含有する場合には、特に優れた密着性が得られる。

水素結合形成基を含有する隣接層としては、ドライコーティング法であるス
10 パッタリングによって中～高屈折率層としての酸化チタン (TiO_x) 膜を形成する場合がある。また、低屈折率層としては、ドライコーティング法である蒸着法又はウェット法であるゾルゲル反応により酸化ケイ素 (SiO_x) 膜を形成する場合がある。また、水素結合形成基を有するバインダー成分とATO
15 やITOなどの導電性材料を含有するコーティング組成物を用いるウェット法により、透明導電層を形成する場合がある。また、ドライコーティング法により透明導電層としてのATO蒸着膜やITO蒸着膜を形成する場合もある。

従来は、ウェット法により形成された中～高屈折率層の上にドライコーティング法により酸化チタン膜や酸化ケイ素膜を形成する場合には十分な密着性が得られず、膜が剥離し易かった。これに対して本発明によれば、水素結合形成
20 基を有するバインダー成分を配合したコーティング組成物を用いるウェット法により中～高屈折率層又は高屈折率ハードコート層を形成することにより、当該中～高屈折率層の上にドライコーティング法により密着性よく成膜することができるので、非常に有用である。

水素結合形成基のようなアニオン性極性基を有する好ましいバインダー成分
25 を用いる場合には、具体的には、酸化チタン10重量部に対して、前記バインダー成分を4～20重量部、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤を2～

4重量部の割合で配合することができる。この配合割合は、中～高屈折率層用のコーティング組成物として特に好適である。

また、酸化チタン10～20重量部に対して、分子中にアニオン性の極性基を有する前記バインダー成分を4～40重量部、及び、分散剤を2～10重量部5の割合で含有するコーティング組成物は、高屈折率ハードコート層を形成するために特に好適である。

酸化チタンを被覆する前記有機化合物としては、有機カルボン酸が好適に用いられる。また、酸化チタンを被覆する前記有機金属化合物としては、シランカップリング剤及び／又はチタネートカップリング剤が好適に用いられる。

10 前記の有機溶剤としてはケトン系溶剤が好適に用いられる。本発明に係るコーティング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、基材表面に容易に薄く均一に塗布することができ、且つ、塗工後において溶剤の蒸発速度が適度で乾燥むらを起こし難いので、均一な薄さの大面積塗膜を容易に得ることができる。

15 反射防止膜の支持層であるハードコート層の表面を微細凹凸に形成して、アンチグレア層としての機能を付与する場合がある。本発明に係るコーティング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、このような微細凹凸の表面にも均一に塗工することができ、塗工むらを防止できる。

さらに、上記コーティング組成物は、干渉色斑が非常に見え易いクリアな面を有するハードコート層上でも塗工斑を引き起こさないで、均一な反射防止膜20を形成することができ、塗工適正に非常に優れている。また、微細凹凸表面を有するマットハードコート層の上にも塗工斑のない膜を形成できる。

本発明に係るコーティング組成物は、光開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、及び／又は、2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンを含有していても25よい。

有機溶剤の割合は、本発明に係るコーティング組成物中の固形分と有機溶剤

の合計量を100重量部とした時に、本発明に係るコーティング組成物の全固形分0.5～50重量部に対して、前記有機溶剤を50～99.5重量部の割合で配合するのが好ましい。有機溶剤の使用量がこの範囲にあると、特に分散安定性に優れ、長期保存に適したコーティング組成物が得られる。

5 B. 本発明に係る塗膜

本発明に係る塗膜は、本発明に係る上記コーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し硬化させることにより得られる。硬化後の塗膜は、光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され0.01～0.1 μm の範囲の一次粒子径
10 を有するルチル型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したバインダー中に均一に混合されてなるものである。

この塗膜は、透明性が高く、ヘーズが小さく、酸化チタンの配合量をコントロールして屈折率を調節できるので、反射防止膜を構成する一又は二以上の光透過層、例えば、中～高屈折率層や高屈折率ハードコート層として好適に利用
15 できる。

また、この塗膜中のバインダーが水素結合形成基を有している場合には、隣接層、特に蒸着膜との密着性が良好となる。

本発明によれば、硬化後膜厚が0.05～0.2 μm の塗膜を形成した時に、屈折率を1.55～2.30の範囲に調節し、且つ、JIS-K7361-1
20 に規定に従って基材と一体の状態で測定したヘイズ値を、前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が1%以内に抑制することが可能であり、中～高屈折率層を形成することができる。

また、本発明によれば、硬化後膜厚が0.2～20 μm の塗膜を形成した時に、屈折率が1.55～2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定さ
25 れるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が10%以内となるように抑制することが可能であり、高屈折率

ハードコート層も形成できる。

C. 本発明に係る反射防止膜、

本発明に係る反射防止膜は、光透過性を有する1の光透過層からなる単層構造、又は、光透過性を有し且つ互いに屈折率の異なる光透過層を2以上積層し

5 した多層構造を有し、

前記光透過層のうちの少なくともひとつが、光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され0.01~0.1 μ mの範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したパイ
10 ンダー中に均一に混合されてなる硬化層であることを特徴とするものである。

D. 本発明に係る反射防止フィルム

また、本発明に係る反射防止フィルムは、光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に、上記の反射防止膜を、当該反射防止膜の低屈折率層が鑑賞面側に位置するように積層してなることを特徴とするものである。

15 E. 本発明に係る画像表示装置

また、本発明に係る画像表示装置は、上記の反射防止膜により、当該反射防止膜の低屈折率層が鑑賞面側に位置するように表示面を被覆してなることを特徴とするものである。

20 図面の簡単な説明

図1は、本発明に係る塗膜を含んだ多層型反射防止膜により表示面を被覆した液晶表示装置の一例であり、その断面を模式的に示した図である。

図2は、本発明に係る塗膜を含んだ多層型反射防止膜を設けた配向板の一例であり、その断面を模式的に示した図である。

25 図3は、本発明に係る塗膜を含んだ反射防止フィルムの一例であり、その断面を模式的に示した図である。

図 4 は、実施例 2 において作成した反射防止フィルムの断面を模式的に示した図である。

図 5 は、実施例 3 において作成した反射防止フィルムの断面を模式的に示した図である。

5 図 6 は、実施例 4 において作成した反射防止フィルムの断面を模式的に示した図である。

図 7 は、実施例 5 において作成した反射防止フィルムの断面を模式的に示した図である。

10 図 8 は、実施例 6 において作成した反射防止フィルムの断面を模式的に示した図である。

図 9 は、実施例 7 において作成した反射防止フィルムの断面を模式的に示した図である。

図 10 は、実施例 8 において作成した反射防止フィルムの断面を模式的に示した図である。

15 図 11 は、実施例 9 において作成した反射防止フィルムの断面を模式的に示した図である。

図 12 は、実施例 10 において作成した反射防止フィルムの断面を模式的に示した図である。

20 図 13 は、実施例 11 において作成した反射防止フィルムの断面を模式的に示した図である。

図 14 は、実施例 12 において作成した反射防止フィルムの断面を模式的に示した図である。

図 15 は、実施例の結果を集約した表である。

図 16 は、実施例の結果を集約した表である。

25 図 17 は、実施例の結果を集約した表である。

図 18 は、実施例の結果を集約した表である。

図中の各符号の意味を以下に示す。101：液晶表示装置、102：反射防止フィルム、1：表示面側のガラス基板、2：画素部、3：ブラックマトリクス層、4：カラーフィルター、5及び7：透明電極層、6：背面側のガラス基板、8：シール材、9：配向膜、10：偏光フィルム、11：バックライトユニット、12：偏光素子、13及び14：保護フィルム、15：接着剤層、16：ハードコート層、17：多層型反射防止膜、18：中屈折率層、19：高屈折率層、20：低屈折率層、21：基材フィルム、22：高屈折率層、23：低屈折率層、24：基材フィルム、25：クリアハードコート層、26：中屈折率層、27：高屈折率層、28：低屈折率層、29：マットハードコート層、30：フィラー、31：透明導電層、32：高屈折率クリアハードコート層、33：高屈折率マットハードコート層、34：防汚層

発明を実施するための最良の形態

以下において本発明を詳しく説明する。本発明に係るコーティング組成物は、少なくとも下記の必須成分：

(1) 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され、0.01～0.1 μm の範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、

(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、

(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、

(4) 有機溶剤、

からなる塗工材料であり、必要に応じて、その他の成分を含んでいることもある。

当該コーティング組成物を用いる塗布法によって、屈折率が調節された光学薄膜、代表的には反射防止膜を構成する様々な光透過層、そのなかでも特に中

～高屈折率層や高屈折率ハードコート層などの高屈折率が求められる光透過層を効率よく形成することができる。

上記必須成分のうち酸化チタンは、本発明に係るコーティング組成物を用いて形成する塗膜の屈折率を所望の値に調節するための主要成分である。酸化チタンは、屈折率が高く、且つ、無色であるか又はほとんど着色していないので、
5 屈折率を調節するための成分として適している。酸化チタンには、ルチル型、アナターゼ型、アモルファス型があるが、本発明においてはアナターゼ型やアモルファス型と比べて屈折率の高いルチル型の酸化チタンを用いる。

酸化チタンは、塗膜の透明性を低下させないために、いわゆる超微粒子サイズのものを用いる。ここで、「超微粒子」とは、一般的にサブミクロンオーダーの粒子のことであり、一般的に「微粒子」と呼ばれている数 μm から数100 μm の粒径を有する粒子よりも粒径の小さいものを意味している。すなわち本発明において酸化チタンは、一次粒子径が0.01 μm 以上であり、且つ、0.1 μm 以下、好ましくは0.03 μm 以下のものを用いる。平均粒子径が
10 0.01 μm 未満のものは、コーティング組成物中に均一に分散させることが困難であり、ひいては、酸化チタン超微粒子を均一に分散させた塗膜が得られなくなる。また、平均粒子径が0.1 μm 超のものは、塗膜の透明性を損なうので好ましくない。酸化チタンの一次粒子径は、走査型電子顕微鏡（SEM）等により目視計測してもよいし、動的光散乱法や静的光散乱法等を利用する粒
15 度分布計等により機械計測してもよい。

酸化チタン超微粒子の一次粒子径が上記範囲内であれば、その粒子形状が球状であっても針状であっても、その他どのような形状であっても本発明に用いることができる。

酸化チタンは光触媒活性を有しているので、表面処理を何も行っていない酸化チタンを含有する塗工液を用いて塗膜を形成すると、光触媒作用によって塗
25 膜を形成しているバインダー間の化学結合が切れて塗膜強度が低下したり、塗

- 膜が黄変して塗膜の透明度、ヘイズが劣化しやすい。そのため、酸化チタンの表面を、光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物により被覆して用いる。そのような無機化合物としては、例えば、アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム等の金属酸化物や、アンチモンをドーブした酸化スズ（ATO）、
- 5 スズをドーブした酸化インジウム（ITO）、亜鉛をドーブした酸化インジウム（IZO）、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛（AZO）、フッ素をドーブした酸化スズ（FTO）等の導電性複合金属酸化物などを例示することができ、これらの中から1種単独で又は2種以上の組み合わせで用いることができる。
- 10 酸化チタン微粒子の表面を無機化合物により被覆するには、酸化チタン微粒子を水に分散させた分散液中に、被覆させたい無機化合物の塩、或いは、加水分解により被覆させたい無機化合物を生じ得る有機金属化合物を添加し、pH及び/又は温度条件を変えることで、酸化チタン微粒子の表面に所望の無機化合物を物理化学的に吸着させる。
- 15 また、無機化合物で被覆した酸化チタンは、市販品にも存在しており、例えば、アルミナで被覆した酸化チタンとしてはTTO51（A）の商品名で石原産業から入手することができる。
- 酸化チタンの表面は、光触媒活性を低下又は消失させるために無機化合物で被覆すると共に、有機溶剤中での分散性を高めるために有機化合物又は有機金属化合物により被覆する。本発明に係るコーティング組成物には、酸化チタン
- 20 を分散させるために後述するようにアニオン性の極性基を有する分散剤を配合するが、酸化チタンを有機化合物又は有機金属化合物で表面処理して疎水性を付与することにより、塗工液中での酸化チタンの分散性を、さらに向上させることができる。アニオン性の極性基は酸化チタンとの親和性が大きいので、本
- 25 発明においては特にアニオン性の極性基を有する有機化合物及び/又はアニオン性の極性基を有する有機金属化合物で酸化チタンを被覆する。

アニオン性の極性基を有する有機化合物としては、カルボキシル基、リン酸基、又は、水酸基のようなアニオン性の極性基を有するものを用いることができ、例えば、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ
5 タアクリレート、EO（エチレンオキサイド）変性リン酸トリアクリレート、ECH変性グリセロールトリアクリレート等を例示することができる。

また、アニオン性の極性基を有する有機金属化合物としては、シランカップリング剤及び／又はチタネートカップリング剤を用いることができる。

シランカップリング剤としては、具体的には、3-グリシドキシプロピルト
10 リメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-
（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-アミノ
プロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-
（2-アミノエチル）3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-メル
カプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリ
15 エトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、3-メタク
リロキシプロピルトリメトキシシラン等を例示することができる。

チタネートカップリング剤としては、具体的には、味の素（株）より市販されている、製品名プレナクトKR-TTS、KR-46B、KR-55、KR-41B、KR-38S、KR-138S、KR-238S、338X、K
20 R-44、KR-9SA、KR-ET等が例示でき、更に、テトラメトキシチ
タン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラn-プロ
ポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトラsec-ブトキシチタン、
テトラtert-ブトキシチタン等の金属アルコキシドも使用することができる。

25 酸化チタンを表面処理する有機化合物及び／又は有機金属化合物としては、
特にカップリング剤、及び有機カルボン酸を用いるのが好ましい。また、後述

するケトン系溶剤を用いてコーティング組成物を調製する場合には、カップリング剤、及び、ステアリン酸、ラウリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸の中から1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いるのが好ましく、十分な分散性が得られる。

- 5 酸化チタンの表面を有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆して疎水性を付与するには、アニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物を有機溶剤中に溶解させておき、この溶液中に、無機化合物表面処理を未だ施していないか或いはすでに施した酸化チタンを分散させた後に有機溶剤を完全に蒸発除去することにより、被覆できる。

- 10 また、無機化合物及び有機化合物の両方を用いて被覆した酸化チタンは、市販品にも存在しており、例えば、アルミナ及びステアリン酸で被覆した酸化チタンとしてはTTO 51 (C)の商品名で石原産業から入手することができる。

- 電離放射線硬化性のバインダー成分は、本発明に係るコーティング組成物に成膜性や、基材や隣接する層に対する密着性を付与するために、必須成分として配合される。電離放射線硬化性のバインダー成分は、コーティング組成物中
15 において重合していないモノマー又はオリゴマーの状態で存在しているので、コーティング組成物の塗工適性に優れ、均一な大面積薄膜を形成しやすい。また、塗膜中のバインダー成分を塗工後に重合、硬化させることにより十分な塗膜強度が得られる。

- 20 電離放射線硬化性のバインダー成分としては、紫外線や電子線のような電離放射線の照射により直接、又は開始剤の作用を受けて間接的に重合反応を生じる官能基を有するモノマー又はオリゴマーを用いることができる。本発明においては、主に、エチレン性二重結合を有するラジカル重合性のモノマーやオリゴマーを用いることができ、必要に応じて光開始剤が組み合わせられる。しかしながら、その他の電離放射線硬化性のバインダー成分を用いることも可能で
25 あり、例えば、エポキシ基含有化合物のような光カチオン重合性のモノマーや

オリゴマーを用いてもよい。光カチオン重合性のバインダー成分には、必要に応じて光カチオン開始剤が組み合わせて用いられる。バインダー成分の分子間で架橋結合が生じるように、バインダー成分であるモノマー又はオリゴマーは、重合性官能基を2個以上有する多官能性のバインダー成分であることが好ましい。
5 い。

エチレン性二重結合を有するラジカル重合性のモノマー及びオリゴマーとしては、具体的には、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシ3-フェノキシプロピルアクリレート、カルボキシポリカプロラクトンアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド等の単官能（メタ）アクリレート；ペンタエリスリトールトリアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート等のジアクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート等のトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート誘導体やジペンタエリスリトールペンタアクリレート等の多官能（メタ）アクリレート、或いは、これらのラジカル重合性モノマーが重合したオリゴマーを例示することができる。ここで「（メタ）アクリレート」とは、アクリレート及び／又はメタクリレートを意味する。
10
15

電離放射線硬化性のバインダー成分のうちでも、アニオン性の極性基を有するバインダー成分は、酸化チタンとの親和性が高く、分散助剤として作用する。従って、コーティング組成物中および塗膜中での酸化チタンの分散性が向上し、また、分散剤の使用量を減らす効果もあるので好ましい。
20

バインダー成分は、アニオン性の極性基として水素結合形成基を有するものが特に好ましい。バインダー成分が水素結合形成基を有する場合には、アニオン性極性基としての効果により酸化チタンの分散性を向上させることに加えて、
25 水素結合によりハードコート層、低屈折率層、中屈折率層、高屈折率層、透明

導電層などの隣接層に対する密着性を向上させることが可能となる。

酸化チタン超微粒子を含有する光透過層のバインダー成分が水素結合形成基を有すると共に、ハードコート層などの隣接層も水素結合形成基を含有している場合には、水素結合により両者間の密着性が更に向上するので、特に好まし

5 い。

例えば、水素結合形成基を有するバインダー成分を配合したコーティング組成物を用いて中～高屈折率層を形成する場合には、いわゆるウェット法（皮膜形成面に塗工液を塗布し乾燥及び／又は硬化させる方法）により塗工液から形成したハードコート層や低、中及び高屈折率層に対しても、また、蒸着法やスパッタリング法等のいわゆるドライコーティング法（皮膜形成面に気相状態の材料を付着し、析出させる方法）により形成した低、中及び高屈折率層に対しても優れた密着性が得られる。

中～高屈折率層としては、ドライコーティング法であるスパッタリングによって酸化チタン (TiO_x) 膜を形成する場合がある。酸化チタンは分子中に酸素原子を有しており、水素結合を形成し得る。また、低屈折率層としては、ドライコーティング法である蒸着法又はウェット法であるゾルゲル反応により酸化ケイ素 (SiO_x) 膜を形成する場合がある。酸化ケイ素膜はシラノール基を含有しており水素結合を形成し得る。このような水素結合形成基を含有する膜に対して、水素結合形成基を有するバインダー成分を用いた高屈折率ハードコート層は特に優れた密着性を示す。

従来は、ウェット法により形成された中～高屈折率層の上に蒸着等のドライコーティング法により酸化チタン膜や酸化ケイ素膜を形成する場合には十分な密着性が得られず、酸化ケイ素蒸着膜が剥離し易かったのに対して、水素結合形成基を有するバインダー成分を配合したコーティング組成物を用いて中～高屈折率層を形成する場合には、当該中～高屈折率層の上に酸化ケイ素 (SiO_x) 蒸着膜等のドライコーティング膜を密着性よく形成することができるので、

非常に有用である。

また、帯電防止の目的で反射防止膜中にウェット法又はドライコーティング法によりITO蒸着膜やATO蒸着膜などの透明導電層を設け、当該透明導電層上にハードコート層を形成する場合がある。なお、ハードコート層としては、

- 5 異方導電性を有する、すなわち膜面方向の体積抵抗率が膜厚方向の体積導電率よりも高いハードコート層を形成しても良い。このような異方導電性を有する又は有しないハードコート層を形成する場合にも、水素結合形成基を有するバインダー成分を配合したコーティング組成物を透明導電層上に塗布することにより、透明導電層に対して密着性の良い高屈折率ハードコート層を形成すること
10 とができ、非常に有用である。

- 透明導電層をウェット法により形成する場合には、水素結合形成基を有するバインダー成分を用いて透明導電層を形成することにより、透明導電層にも水素結合形成基を多量に含有させることができ、水素結合形成基を含有する高屈折率ハードコート層との間に特に優れた密着性が得られる。透明導電層を形成
15 するバインダー成分としては、水素結合形成基としての水酸基を有するウレタンアクリレート樹脂を例示することができる。透明導電層をドライコーティング法により形成する場合には、ITO蒸着膜やATO蒸着膜などの金属酸化物蒸着膜が得られ、皮膜組成の大部分が酸素原子を有する金属酸化物で占められているので、水素結合を容易に形成でき、水素結合形成基を含有する高屈折率
20 ハードコート層との間に十分な密着性が得られる。なお、異方導電性を有する高屈折率ハードコート層を形成するには、本発明に係る高屈折率ハードコート層用コーティング組成物に、水素結合形成基を有するバインダー成分と共に、異方導電性を付与するための導電性微粒子を配合し、透明導電層上に塗布すればよい。異方導電性を付与するための導電性微粒子としては、金及び／又はニ
25 ッケルで表面処理された有機ビーズを例示することができる。

水素結合形成基を有するバインダー成分として、具体的には、分子中に水酸

- 基を有するバインダー成分を用いることができる。分子中に水酸基を有するバインダー成分としては、ペンタエリスリトール多官能（メタ）アクリレートまたはジペンタエリスリトール多官能（メタ）アクリレートであって分子中に水酸基を残したバインダー成分を用いることができる。すなわち、そのようなバインダー成分は、一分子のペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールに2分子以上の（メタ）アクリル酸がエステル結合しているが、ペンタエリスリトール又はジペンタエリスリトールの分子中にもともとある水酸基の一部はエステル化されないまま残っているものであり、例えば、ペンタエリスリトリアクリレートを例示することができる。ペンタエリスリトール多官能アクリレート及びジペンタエリスリトール多官能アクリレートは、一分子中にエチレン性二重結合を2個以上有するので、重合時に架橋反応を起こし、高い塗膜強度が得られる。

- ラジカル重合を開始させる光開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物、2, 3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、チウラム化合物類、フルオロアミン化合物などが用いられる。より具体的には、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケトン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、ベンゾフェノン等を例示できる。これらのうちでも、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、及び、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オンは、少量でも電離放射線の照射による重合反応を開始し促進するので、本発明において好ましく用いられる。これらは、いずれか一方を単独で、又は、両

方を組み合わせて用いることができる。これらは市販品にも存在し、例えば、
1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（イルガキュアー 184 (Irgacure 184) の商品名で日本チバガイギーから入手できる。

アニオン性の極性基を有する分散剤は、酸化チタンに対して親和性の高いアニオン性の極性基を有しており、本発明に係るコーティング組成物に酸化チタンに対する分散性を付与するために配合される。アニオン性の極性基としては、例えば、カルボキシル基、リン酸基、水酸基などが該当する。

アニオン性の極性基を有する分散剤としては、具体的には、ビッケミー・ジャパン社がディスパービックの商品名で供給する製品群、すなわち、Disperbyk-111, Disperbyk-110, Disperbyk-116, Disperbyk-140, Disperbyk-161, Disperbyk-162, Disperbyk-163, Disperbyk-164, Disperbyk-170, Disperbyk-171, Disperbyk-174, Disperbyk-180, Disperbyk-182等を例示することができる。

これらのうちでも、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖に上記したようなアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有し、数平均分子量が2,000から20,000の化合物を用いると、特に良好な分散性が得られ好ましい。数平均分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）法により測定することができる。このような条件に合うものとして、上記ディスパービックシリーズの中ではディスパービック163（Disperbyk 163）がある。

上記コーティング組成物を用いて高屈折率ハードコート層を形成する場合には、コーティング組成物に有機系微粒子等のマッド材を配合して塗布することにより、高屈折率ハードコート層の表面を微細凹凸にしてアンチグレア層としての機能を付与することができる。ここで、微細凹凸を形成するためのマッド材として、具体的にはSEM観察による平均粒子径が0.5～10.0 μm 程度、好ましくは1～10.0 μm 程度のスチレンビーズやアクリルビーズを用いることができる。

また、コーティング組成物の塗膜に、好ましい表面形状を持つ金属製の版やマツト調表面を持つPETフィルムを押圧してエンボス加工し、その状態で光硬化させた後、版やPETフィルムを取り除くことによっても、高屈折率ハードコート層表面に微細凹凸を形成することができる。

- 5 本発明のコーティング組成物の固形成分を溶解分散するための有機溶剤は特に制限されず、種々のもの、例えば、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール等のアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ハロゲン化炭化水素；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；或いはこれらの
- 10 混合物を用いることができる。

- 本発明においては、ケトン系の有機溶剤を用いるのが好ましい。本発明に係るコーティング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、基材表面に容易に薄く均一に塗布することができ、且つ、塗工後において溶剤の蒸発速度が適度で乾燥むらを起こし難いので、均一な薄さの大面积塗膜を容易に得ることがで
- 15 きる。

- 反射防止膜の支持層であるハードコート層にアンチグレア層としての機能を付与するために当該ハードコート層の表面を微細凹凸に形成し、その上に本発明に係るコーティング組成物を塗布して中屈折率層又は高屈折率層を形成する場合がある。本発明に係るコーティング組成物をケトン系溶剤を用いて調製すると、このような微細凹凸の表面にも均一に塗工することができ、塗工むらを防止できる。
- 20

- ケトン系溶剤としては、1種のケトンからなる単独溶剤、2種以上のケトンからなる混合溶剤、及び、1種又は2種以上のケトンと共に他の溶剤を含有しケトン溶剤としての性質を失っていないものを用いることができる。好ましくは、溶剤の70重量%以上、特に80重量%以上を1種又は2種以上のケトンで占められているケトン系溶剤が用いられる。
- 25

- 有機溶剤としてケトン系溶剤を用い、酸化チタンの表面を上記したような有機化合物及び／又は有機金属化合物で被覆することにより、特に塗工適性に優れたコーティング組成物が得られ、均一な大面積薄膜を容易に形成できるようになる。この場合でも、アニオン性の極性基を有する分散剤として上記したよ
- 5 うなエチレンオキサイド系の分散剤、すなわち、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖にアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有し、数平均分子量が2,000から20,000の化合物を用いると、さらに好ましい。或いは、バインダー成分として、
- 10 ペンタエリスリトール多官能（メタ）アクリレートまたはジペンタエリスリトール多官能（メタ）アクリレートであって分子中に水酸基を残したバインダー成分を用いるのも効果的である。

- 本発明に係るコーティング組成物は、必須成分として、酸化チタン、電離放射線硬化性のバインダー成分、アニオン性の極性基を有する分散剤、および、有機溶剤を含有し、必要に応じて電離放射線硬化性のバインダー成分の重合開始剤を含有するが、さらに、その他の成分を配合してもよい。例えば、必要に
- 15 応じて紫外線遮蔽剤、紫外線吸収剤、表面調整剤（レベリング剤）、酸化ジルコニウム、アンチモンでドーブした酸化スズ（ATO）などを用いることができる。

- 各成分の配合割合は適宜調節可能であるが、一般的には、酸化チタン10重量部に対して、前記バインダー成分を4～20重量部、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤を4～10重量部の割合で配合する。ただし、バインダー成分として分子中にアニオン性の極性基を有するものを用いる場合には、当該バインダー成分が分散助剤として作用するので、アニオン性の極性基を有する分散剤の使用量を大幅に減らすことができる。分散剤はバインダーとしては機
- 20 能しないので、分散剤の配合割合を減らすことによって塗膜強度の向上を図ることができる。

具体的には、酸化チタン10重量部に対して、アニオン性の極性基を有するバインダー成分を4～20重量部、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤を2～4重量部の割合で配合することができる。この配合割合は、中～高屈折率層用のコーティング組成物として特に好適である。

- 5 また、酸化チタン10～20重量部に対して、分子中にアニオン性の極性基を有する前記バインダー成分を4～40重量部、及び、分散剤を2～10重量部の割合で含有するコーティング組成物は、高屈折率ハードコート層を形成するために特に好適である。さらに、この高屈折率ハードコート層用コーティング組成物には、アンチグレア層（防眩層）としての機能を付与するために有機
- 10 系微粒子等のマツ材粒子を、前者の組成に対しては1～20重量部、及び、後者の組成に対して1～5重量部の割合で配合してもよい。

光重合開始剤を用いる場合には、バインダー成分100重量部に対して、光重合開始剤を通常は3～8重量部の割合で配合する。

- また、有機溶剤の量は、各成分を均一に溶解、分散することができ、調製後
- 15 の保存時に凝集を来たさず、且つ、塗工時に希薄すぎない濃度となるように適宜調節する。この条件が満たされる範囲内で溶剤の使用量を少なくして高濃度のコーティング組成物を調製し、容量をとらない状態で保存し、使用時に必要分を取り出して塗工作業に適した濃度に希釈するのが好ましい。本発明においては、固形分と有機溶剤の合計量を100重量部とした時に、必須成分及びそ
- 20 の他の成分を含む全固形分0.5～50重量部に対して、有機溶剤を50～95.5重量部、さらに好ましくは、全固形分10～30重量部に対して、有機溶剤を70～90重量部の割合で用いることにより、特に分散安定性に優れ、長期保存に適したコーティング組成物が得られる。

- 上記各成分を用いて本発明に係るコーティング組成物を調製するには、塗工
- 25 液の一般的な調製法に従って分散処理すればよい。例えば、各必須成分及び各所望成分を任意の順序で混合し、得られた混合物にビーズ等の媒体を投入し、

ペイントシェーカーやビーズミル等で適切に分散処理することにより、コーティング組成物が得られる。

こうして得られたコーティング組成物は、必須成分として、所定の一次粒径を有し無機化合物と有機化合物及び／又は有機金属化合物で被覆されたルチル型の酸化チタン粒子と、電離放射線硬化性のバインダー成分と、アニオン性の極性基を有する分散剤を有機溶剤中に溶解、分散してなるものであり、特に、酸化チタン粒子は、当該チタン粒子を被覆している有機化合物及び／又は有機金属化合物と、アニオン性の極性基を有する分散剤により、コーティング組成物中に均一に分散されている。

10 本発明に係るコーティング組成物は、アニオン性の極性基を有する分散剤の配合とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物による被覆によって、酸化チタンの優れた分散性及び分散安定性を有しており、ヘイズが非常に小さい。すなわち、本発明に係るコーティング組成物中の酸化チタン配合量をコントロールして屈折率を調節し、当該コーティング組成物を基
15 材等の被塗工体の表面に塗布し、乾燥、硬化させることによって、所定の屈折率を有し、透明性が高く、ヘイズの小さい塗膜が得られる。従って、本発明に係るコーティング組成物は、反射防止膜を構成する1又は2以上の層を形成するのに適しており、特に、酸化チタンの配合量を変えて調節できる屈折率の範囲から考えて、中屈折率層、高屈折率層又は高屈折率ハードコート層を形成す
20 るのに適している。

また、本発明に係るコーティング組成物は、長期間に渡る分散安定性にも優れているのでポットライフが長く、長期間保存した後に使用する場合でも透明性が高く且つヘイズの小さい塗膜を形成することができる。

さらに、本発明に係るコーティング組成物は、塗工適性に優れ、被塗工体の
25 表面に、容易に薄く広く且つ均一に塗布することができ、均一な大面積薄膜を形成できる。特に、ケトン系溶剤を用いると粘度が適度で、また、蒸発速度が

遅いケトン系溶剤ほど塗膜の乾燥むらが生じ難いので、均一な大面積薄膜を特に形成しやすい。

本発明のコーティング組成物を基材等の被塗工体の表面に塗布し、乾燥し、電離放射線硬化させることによって、実質的に無色透明でヘイズの小さい塗膜
5 を形成することができる。この調節された屈折率を有する透明塗膜は、様々な光学的物品の光学薄膜として利用することができる、特に、反射防止膜に含まれる光透過層として非常に適している。

本発明のコーティング組成物を塗布する支持体は特に制限されない。好ましい支持体としては、例えば、ガラス板；トリアセテートセルロース（TAC）、
10 ポリエチレンテレフタレート（PET）、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロース、ポリエーテルサルホン、アクリル系樹脂；ポリウレタン系樹脂；ポリエステル；ポリカーボネート；ポリスルホン；ポリエーテル；トリメチルペンテン；ポリエーテルケトン；（メタ）アクリロニトリル等の各種樹脂で形成したフィルム等を例示することができる。支持体の厚さは、通常
15 $25\text{ }\mu\text{m}\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは $50\text{ }\mu\text{m}\sim 190\text{ }\mu\text{m}$ である。

コーティング組成物は、例えば、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、スライドコート法、バーコート法、ロールコーター法、メニスカスコーター法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法、ビードコーター法等の各種方法で基材上に塗布することができる。

20. 本発明に係るコーティング組成物を基材等の被塗工体の表面に所望の塗工量で塗布した後、通常は、オープン等の加熱手段で加熱乾燥し、その後、紫外線や電子線等の電離放射線を放射して硬化させることにより塗膜が形成される。

このようにして得られた塗膜は、光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により
25 被覆され $0.01\sim 0.1\text{ }\mu\text{m}$ の範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したバインダー中に

均一に混合されてなるものであるが、必要に応じてその他の成分を含有していてもよい。

- 本発明により得られる塗膜（硬化層）は、反射防止膜を構成する1又は2以上の層として好適に利用することができ、特に、酸化チタンの配合量を変えて
- 5 調節できる屈折率の範囲から考えて、中～高屈折率層を形成するのに適している。本発明によれば、硬化後膜厚が0.05～0.2 μm の塗膜を形成した時に、屈折率が1.55～2.30の範囲に調節し、且つ、JIS-K7361-1の規定に従って基材と一体の状態で測定したヘイズ値が、前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が1%以内に抑制
- 10 することが可能である。

- また、本発明により得られる塗膜は、高屈折率ハードコート層を形成するのにも適している。本発明によれば、硬化後膜厚が0.2～20 μm の塗膜を形成した時に、屈折率が1.55～2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材
- 15 だけのヘイズ値との差が10%以内となるように抑制することが可能であり、高屈折率ハードコート層も形成できる。

- 本発明に係る塗膜は、反射防止膜を形成するのに好適に利用できる。反射防止膜は、原理的には、高屈折率層及び低屈折率層を少なくとも備えると共に1又は2以上の中屈折率層をさらに備えていてもよく、前記の高屈折率層、中屈
- 20 折率層及び低屈折率層が、屈折率の高低が交互に入れ替わり且つ低屈折率層が最も鑑賞面側に位置するように積層されてなるものである。ただし、反射防止膜で被覆する面、例えば画像表示装置の表示面に、光透過層をただ一層設けただけでも、被覆面自体の屈折率と光透過層の屈折率のバランスが丁度良い場合には反射防止効果が得られるので、単層構造の反射防止膜とすることも可能で
- 25 ある。

また、反射防止膜は、通常、基材フィルムや画像表示媒体などの支持体の表

面に、先ず、反射防止膜に十分な硬度を付与するため目的でハードコート層を設け、当該ハードコート層の上に上記したような高屈折率層、中屈折率層、低屈折率層を設ける。

- また、十分な硬度と高い屈折率を併せ持ち、ハードコート層としての機能と
- 5 中～高屈折率層としての機能を発揮し得る高屈折率ハードコート層を設ける場合がある。この場合には、高屈折率ハードコート層及び低屈折率層を少なくとも備えると共に、高屈折率層及び／又は1又は2以上の中屈折率層をさらに備えていてもよく、前記の高屈折率ハードコート層、高屈折率層、中屈折率層及び低屈折率層が、屈折率の高低が交互に入れ替わり、高屈折率ハードコート層
- 10 が最も表示媒体との接触面側に位置し、且つ、低屈折率層が最も鑑賞面側に位置するように積層することにより、反射防止膜とすることができる。

さらに、反射防止膜には、帯電防止機能を付与する目的でITOやATO等からなる透明導電層を設けたり、低屈折率層の表面にフッ素系界面活性剤やフッ素系シリコンコーティング剤等からなる防汚層を設ける場合がある。

- 15 上記した様々な層は、いずれも光透過性を有する光透過層であり、反射防止膜は、光透過性を有する1の光透過層からなる単層構造、又は、光透過性を有し且つ互いに屈折率の異なる光透過層を2以上積層した多層構造を有している。本発明に係る塗膜は、これらの単層型反射防止膜又は多層型反射防止膜に含まれる光透過層の一又は二以上を形成するのに用いることができる。

- 20 従って、本発明に係る上記コーティング組成物を、当該コーティング組成物により被覆すべき面に塗布し硬化させることによって、光透過性を有する1の光透過層からなる単層構造、又は、光透過性を有し且つ互いに屈折率の異なる光透過層を2以上積層した多層構造を有し、

- 前記光透過層のうちの少なくともひとつが、光触媒活性を低下又は消失させる
- 25 無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され0.01～0.1 μm の範囲の一次粒子径を有するルチル

型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したバインダー中に均一に混合されてなる硬化層であることを特徴とする反射防止膜が得られる。

上記の硬化層（本発明に係る塗膜）は透明性に優れると共に屈折率を 1. 5
5 5 以上とすることができ、主として中屈折率層として用いられるが、高屈折率層、又は、高屈折率ハードコート層として用いることもできる。なお、多層型反射防止膜の中で最も屈折率の高い層を高屈折率層と称し、最も屈折率の低い層を低屈折率層と称し、それ以外の中間的な屈折率を有する層を中屈折率層と称する。

10 上記の硬化層を高屈折率ハードコート層として用いる場合には、当該高屈折率ハードコート層の表面を微細凹凸形状に形成して、防眩層（アンチグレア層）として機能するハードコート層としてもよい。高屈折率ハードコート層表面の微細凹凸形状は、高屈折率ハードコート層用コーティング組成物を基材に塗工し、エンボス加工を行ったり、或いは、無機や有機のフィラーを分散させた高
15 屈折率ハードコート層用コーティング組成物を基材に塗工することにより、付与することができる。

高屈折率ハードコート層としての上記硬化層の表面を微細凹凸形状に形成するために添加するフィラーの屈折率と硬化後のバインダーとの間の屈折率の差 Δn を、 $0.01 \leq \Delta n \leq 0.5$ とし、且つ、フィラーの平均粒径 d を、通常
20 は $0.1 \mu m \leq d \leq 10 \mu m$ 、好ましくは $1 \mu m \leq d \leq 5 \mu m$ とすると、アンチグレア層の凹凸形状と、ディスプレイの中からの透過光によって生じる“ぎらつき”を効果的に抑制することができ、さらに視認性の良いディスプレイとなる。

特に、酸化チタン 10 重量部に対して、分子中にアニオン性の極性基を有する
25 前記バインダー成分を 4～20 重量部、及び、分散剤を 2～4 重量部の割合で含有するコーティング組成物を用いることにより、膜厚が 0.05～0.2

μm で、屈折率が1.55～2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が1%以内である高屈折率層及び／又は中屈折率層を形成することができる。

- 5 また、酸化チタン10～20重量部に対して、分子中にアニオン性の極性基を有する前記バインダー成分を4～40重量部、及び、分散剤を2～10重量部の割合で含有するコーティング組成物を用いることにより、硬化後膜厚が0.2～2.0 μm で、屈折率が1.55～2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記
- 10 基材だけのヘイズ値との差が10%以内である高屈折率ハードコート層を形成することができる。

- 本発明に係るコーティング組成物を、必要に応じてあらかじめ1又は2以上の何らかの光透過層を形成しておいた支持体に塗布、乾燥した後、電離放射線の照射により硬化させることにより、光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により
- 15 被覆され0.01～0.1 μm の範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したバインダー中に均一に混合されてなる塗膜が形成され、このような塗膜からなる硬化層を有する反射防止膜が得られる。

- 20 本発明に係るコーティング組成物を用いて高屈折率層及び／又は中屈折率層を形成する場合には、膜厚が0.05～0.2 μm で、屈折率が1.55～2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が1%以内である中～高屈折率層を形成することができる。

- 25 また、本発明に係るコーティング組成物を用いて高屈折率ハードコート層を形成する場合には、膜厚が0.2～2.0 μm で、屈折率が1.55～2.30

で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が10%以内である高屈折率ハードコート層を形成することができる。

本発明に係る塗膜は、特に、液晶表示装置(LCD)や陰極管表示装置(CRT)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)等の画像表示装置の表示面を被覆する多層型反射防止膜の少なくとも一層、特に中屈折率層を形成するのに好適に用いられる。

図1は、本発明に係る塗膜を光透過層として含んだ多層型反射防止膜により表示面を被覆した液晶表示装置の一例(101)の断面を模式的に示したものである。液晶表示装置101は、表示面側のガラス基板1の一面にRGBの画素部2(2R、2G、2B)とブラックマトリックス層3を形成してなるカラーフィルター4を準備し、当該カラーフィルターの画素部2上に透明電極層5を設け、バックライト側のガラス基板6の一面に透明電極層7を設け、バックライト側のガラス基板とカラーフィルターとを、透明電極層5、7同士が向き合うようにして所定のギャップを空けて対向させ、周囲をシール材8で接着し、ギャップに液晶Lを封入し、背面側のガラス基板6の外面に配向膜9を形成し、表示面側のガラス基板1の外面に偏光フィルム10を貼り付け、後方にバックライトユニット11を配置したものである。

図2は、表示面側のガラス基板1の外面に貼り付けた偏光フィルム10の断面を模式的に示したものである。表示面側の偏光フィルム10は、ポリビニルアルコール(PVA)等からなる偏光素子12の両面をトリアセチルセルロース(TAC)等からなる保護フィルム13、14で被覆し、その裏面側に接着剤層15を設け、その鑑賞側にハードコート層16と多層型反射防止膜17を順次形成したものであり、接着剤層15を介して表示面側のガラス基板1に貼着されている。

ハードコート層16は、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DP

HA)等の多官能アクリルモノマーを溶剤に希釈してグラビアコーティング等の方法により形成することができる。

ハードコート層16は、一般的なクリアハードコートであっても良いし、アンチグレア性ハードコートであってもよい。すなわち、ハードコート層16の表面を、エンボス加工や、或いは、当該ハードコート層16の内部に無機や有機のフィラーを分散させるなどの方法で微細凹凸形状に形成することで、外部からの光を散乱させる機能を持たせた防眩層（アンチグレア層）として機能するハードコート層とすることができる。

また、ハードコート層16の表面を微細凹凸形状に形成するために添加するフィラーの屈折率とバインダー樹脂の屈折率の差 Δn を、 $0.01 \leq \Delta n \leq 0.5$ とし、且つ、フィラーの平均粒径 d を、通常は $0.1 \mu m \leq d \leq 10 \mu m$ 、好ましくは $1 \mu m \leq d \leq 5 \mu m$ とすると、アンチグレア層の凹凸形状と、ディスプレイの中からの透過光によって生じる“ぎらつき”を効果的に抑制することができ、さらに視認性の良いディスプレイとなる。

上記の硬化層を高屈折率ハードコート層として用いる場合には、当該高屈折率ハードコート層の表面を微細凹凸形状に形成して、防眩層（アンチグレア層）として機能するハードコート層としてもよい。高屈折率ハードコート層表面の微細凹凸形状は、高屈折率ハードコート層用コーティング組成物を基材に塗工し、エンボス加工を行ったり、或いは、無機や有機のフィラーを分散させた高屈折率ハードコート層用コーティング組成物を基材に塗工することにより、付与することができる。

なお、ハードコート層16を、微細凹凸形状を有しないクリアハードコート層とし、その上に、アンチグレア機能を発揮する微細凹凸形状を有する高屈折率層又は中屈折率層を、本発明に係るコーティング組成物を用いて形成することもできる。その場合には、アンチグレア機能付き高屈折率ハードコート層と同様の方法で形成することができ、例えば、高乃至中屈折率層用コーティング

組成物に無機や有機のフィラーを分散させて用いたり、高乃至中屈折率層の表面をエンボス加工する。

多層型反射防止膜 17 の部分は、バックライト側から鑑賞側に向かって中屈折率層 18、高屈折率層 19、低屈折率層 20 が順次積層された 3 層構造を有している。多層型反射防止膜 17 は、高屈折率層 19 と低屈折率層 20 が順次積層された 2 層構造であってもよい。なお、ハードコート層 16 の表面が凹凸形状に形成される場合には、その上に形成される多層型反射防止膜 17 も図示のように凹凸形状となる。

低屈折率層 20 は、例えば、シリカやフッ化マグネシウム等の無機物、フッ素系樹脂等を含む塗工液から得られる屈折率 1.46 以下の塗膜や、シリカやフッ化マグネシウムなどを化学蒸着法 (CVD) や物理蒸着法 (PVD) などの蒸着法を用いた蒸着膜とすることができる。また、中屈折率層 18 及び高屈折率層 19 は、本発明に係る塗膜を用いて形成することができ、中屈折率層 18 には屈折率 1.46 ~ 1.80 の範囲の光透過層、高屈折率層 19 には屈折率 1.65 以上の光透過層が使用される。

この反射防止膜の作用により、外部光源から照射された光の反射率が低減するので、景色や蛍光灯の映り込みが少なくなり、表示の視認性が向上する。また、外光がディスプレイ表面に映り込んだり、眩しく光ったりする状態であるのを、ハードコート層 16 の凹凸による光散乱効果によって外光の反射光が軽減し、表示の視認性がさらに向上する。

液晶表示装置 101 の場合には、偏光素子 12 と保護フィルム 13、14 からなる積層体に本発明に係るコーティング組成物を塗布して屈折率を 1.46 ~ 1.80 の範囲で調節した中屈折率層 18 と屈折率を 1.65 以上に調節した高屈折率層 19 を形成し、さらに低屈折率層 20 を設けることができる。そして、反射防止膜 17 を含む偏光フィルム 10 を接着剤層 15 を介して鑑賞側のガラス基板 1 上に貼着することができる。

これに対し、CRTの表示面には配向板を貼着しないので、反射防止膜を直接設ける必要がある。しかしながら、CRTの表示面に本発明に係るコーティング組成物を塗布するのは煩雑な作業である。このような場合には、本発明に係る塗膜を含んでいる反射防止フィルムを作製し、それを表示面に貼着すれば

5 反射防止膜が形成されるので、表示面に本発明に係るコーティング組成物を塗布しなくて済む。

光透過性を有する基材フィルムの一面側又は両面に、光透過性を有し且つ互いに屈折率が異なる光透過層を二層以上積層してなり、当該光透過層のうちの少なくとも一つを本発明に係る塗膜で形成することにより、反射防止フィルム

10 が得られる。基材フィルム及び光透過層は、反射防止フィルムの材料として使用できる程度の光透過性を有する必要があり、できるだけ透明に近いものが好ましい。

図3は、本発明に係る塗膜を含んだ反射防止フィルムの一例(102)の断面を模式的に示したものである。反射防止フィルム102は、光透過性を有する

15 基材フィルム21の一面側に、本発明に係るコーティング組成物を塗布して高屈折率層22を形成し、さらに当該高屈折率層の上に低屈折率層23を設けたものである。この例では、互いに屈折率の異なる光透過層は高屈折率層と低屈折率層の二層だけだが、光透過層を三層以上設けてもよい。その場合には、高屈折率層だけでなく中屈折率層も、本発明に係るコーティング組成物を塗布

20 して形成することができる。

以上に述べたように、本発明に係るコーティング組成物は、高屈折率の酸化チタンの超微粒子を十分に分散させることが可能であり、また分散安定性にも優れているので、分散剤の使用量を少量に抑えることが可能であり、当該コーティング組成物を被塗布面に塗布し電離放射線の照射により硬化させることに

25 より、反射防止膜などの光学部材に必要な高い屈折率と透明性が得られると共に、十分な塗膜強度及び隣接層との密着性を得ることができる。

また、本発明においては、酸化チタンの光触媒活性を無機化合物による表面処理を行って低下又は消失させて用いるので、バインダー成分の劣化に伴う塗膜の強度低下や、反射防止性能低下の原因となる黄変現象が起こり難い。

また、本発明に係るコーティング組成物は、塗工適性に優れ、均一な大面積の薄膜を容易に形成することができ、屈折率が調節されたヘーズの小さい透明膜を低コストで大量生産するのに適している。

また、本発明に係る塗膜は、本発明に係る上記コーティング組成物を用いて形成されるものである。この塗膜は、透明性が高く、ヘーズが小さく、酸化チタンの配合量をコントロールして屈折率を調節できるので、光学部材を構成する一又は二以上の光透過層、特に、反射防止膜の中～高屈折率層や高屈折率ハードコート層として好適に利用できる。また、バインダー成分が水素結合含有基を有する場合には、隣接層、その中でも特に蒸着層との密着性が特に優れている。

従って、本発明によれば、透明性、膜強度、隣接層に対する密着性、膜厚の均一性などの諸性能に優れた光透過層を積層してなる高品質の反射防止膜が提供され、液晶表示装置やCRT等の表示面に好適に適用される。また、本発明によれば、そのような高品質の反射防止膜をウェットコーティングにより製造することが可能である。

特に、上記のコーティング組成物は、酸化チタンの配合量を変えて調節できる屈折率の範囲から考えて、中屈折率層、高屈折率層又は高屈折率ハードコート層を形成するのに適している。

さらに本発明によれば、コーティング組成物のバインダー成分として、電離放射線硬化性を有すると共に、水素結合形成基を有するバインダー成分を用いることにより、隣接層に対する密着性に優れた硬化層を形成できる。特に、酸化ケイ素蒸着膜や酸化チタンスパッタリング膜のようなドライコーティング法で形成される膜に対しても非常に高い密着性が得られる点で有用である。

- さらに、本発明において用いるコーティング組成物は、塗工適正にも非常に優れており、干渉色斑が非常に見え易いクリアな面を有するハードコート層上でも塗工斑を引き起こさないで、均一な反射防止膜を形成することができ、また、微細凹凸表面を有するマットハードコート層の上にも塗工斑のない膜を形成できる。

以下において、本発明を実施例により実証する。

(実施例 1)

(1) コーティング組成物の調製

- ルチル型酸化チタンとして、酸化チタン含量が 79～85%で、 Al_2O_3 およびステアリン酸で表面処理し、一次粒径 0.01～0.03 μm で、比表面積が 50～60 m^2/g で、吸油量が 24～30 g/100 gで、表面が撥水性のルチル型酸化チタン (TTO51 (C)、石原産業社製) を用意した。電離放射線硬化性バインダー成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート (PET30、日本化薬社製) を用意した。アニオン性の極性基を有する分散剤としては、顔料に親和性のあるブロック共重合体 (デイスパービック 163、ビッケミー・ジャパン社製) を用意した。光開始剤としては、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-エタン-1-オン (イルガキュアー 184、日本チバガイギー社製) を用意した。有機溶剤としては、メチルイソブチルケトンを用意した。

- ルチル型酸化チタン、ペンタエリスリトールトリアクリレート、分散剤 (デイスパービック 163)、および、メチルイソブチルケトンマヨネーズ瓶に入れ、混合物の約 4 倍量のジルコニアビーズ ($\phi 0.3 mm$) を媒体に用いてペイントシェーカーで 10 時間攪拌し、攪拌後に光開始剤 (イルガキュアー 184) を加えて下記組成のコーティング組成物を得た。

(コーティング組成物の組成)

- ・ルチル型酸化チタン (Al_2O_3 およびステアリン酸による表面処理品、一次

粒径 $0.01 \sim 0.03 \mu\text{m}$ (TTO51 (C)、石原産業社製) : 10重量部

・ペンタエリスリトールトリアクリレート (PET30、日本化薬社製) : 4重量部

5 ・アニオン性基含有分散剤 (ディスパービック163、ビックケミー・ジャパン社製) : 2重量部

・光開始剤 (イルガキュアー184、日本チバガイギー社製) : 0.2重量部

・メチルイソブチルケトン : 37.3重量部

(2) 塗膜の作成

10 厚さ $80 \mu\text{m}$ のトリアセチルセルロースフィルム (FT-T80UZ、富士写真フィルム (株) 製) 上に厚さ $3 \mu\text{m}$ のペンタエリスリトールトリアクリレート硬化膜を形成した後、調製直後のコーティング組成物をバーコーター#2で塗工し、 60°C で1分間加熱乾燥した後、 500mJ のUV照射によって硬化させ、硬化後膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ の透明膜を形成した。

15 また、ヘイズ測定用に、厚さ $50 \mu\text{m}$ の表面未処理PET基材 (東レ (株) 製ルミナーT60) 上に、調製直後のコーティング組成物をバーコーター#2で塗工し、 60°C で1分間加熱乾燥した後、 500mJ のUV照射によって硬化させ、硬化後膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ の透明膜を形成した。

また、コーティング組成物を室温で30日間放置して沈殿の発生状況を観察
20 し、さらに放置後のコーティング組成物を用いて、上記と同様に厚さ $50 \mu\text{m}$ の表面未処理PET基材 (東レ (株) 製ルミナーT60) 上に透明膜を形成した。

調製直後および室温放置後のコーティング組成物それぞれから形成した硬化後膜厚が $0.1 \mu\text{m}$ の透明膜について、ヘイズと屈折率を測定した。ヘイズは、
25 濁度計NDH2000 (日本電色工業社製) を用いて測定した。また、硬化後の塗膜の屈折率は、分光エリプソメーター (UVSEL、ジョバンニー・ボン

社製)を用い、ヘリウムレーザー光の波長633nmでの屈折率を測定した。

また、この透明膜について、スチールウールの#0000番を用い200g～1kg荷重で膜表面を20回擦った時のヘイズの変化により膜強度を評価した。

- 5 各試験の結果を第1表(図15)に示す。実施例1において調製したコーティング組成物を用いたところ、ヘイズおよび屈折率が良好な透明膜が得られた。また、実施例1のコーティング組成物は、室温放置後も分散性に優れ、調製直後と同様にヘイズおよび屈折率が良好な透明膜が得られた。

(比較例1)

- 10 実施例1において、疎水性処理を施したルチル型酸化チタン(TTO51(C)、石原産業社製)に代えて、酸化チタン含量が76～83%で、 Al_2O_3 のみで表面処理し、一次粒径0.01～0.03 μm で、比表面積が75～85 m^2/g で、吸油量が40～47g/100gで、表面が親水性のルチル型酸化チタン(TTO51(A)、石原産業製)を同量用いた以外は実施例1と同様に
15 実施して、コーティング組成物を得た。得られたコーティング組成物を実施例1と同様に試験した。

試験結果を第1表に示す。比較例1のコーティング組成物を調製直後に用いて塗膜を形成したが、得られた塗膜のヘイズは高く、屈折率は低かった。また、室温放置により多量の沈殿を生じた。なお、室温放置後の塗膜形成は中止した。

- 20 (比較例2)

実施例1において、ペンタエリスリトールトリアクリレートの代わりに、水酸基を持たないペンタエリスリトールテトラアクリレート(PET-40、日本化薬製)を同量用いた以外は実施例1と同様に実施して、コーティング組成物を得た。得られたコーティング組成物を実施例1と同様に試験した。

- 25 試験結果を比較例2-1として第1表に示す。得られたコーティング組成物は、分散性が悪く、すでに調製直後にゲル化しており、均一な薄膜を形成する

ことはできなかった。ヘイズと屈折率の測定、および、室温放置の観察は中止した。

そこで、実施例1で使用したアニオン性基含有分散剤（ディスパービック163、ビックケミー・ジャパン社製）を6重量部まで増量してコーティング組成物を調製し、実施例1と同様に試験した。このコーティング組成物の試験結果を比較例2-2として第1表に示す。この場合には、ルチル型酸化チタンが均一に分散され、室温放置しても粘度の変化や沈殿物の出現は観察されなかった。調製直後のものと室温放置後のもの、それぞれを用いて塗膜を形成したところ、得られた塗膜のヘイズは良好であった。しかしながら比較例2-2の屈折率は実施例1に比べて低く、また、塗膜の強度が極端に低かった。

（比較例3）

実施例1において、ルチル型酸化チタンとして、 Al_2O_3 およびステアリン酸で表面処理した一次粒径0.01~0.03 μm のルチル型酸化チタン（TT051（C）、石原産業社製）を使用しているのに代えて、一次粒径0.01~0.03 μm であるが Al_2O_3 およびステアリン酸いずれの表面処理もしていないルチル型酸化チタン（TT051（N）、石原産業製）を同量用いた以外は実施例1と同様に実施して、コーティング組成物を得た。得られたコーティング組成物を実施例1と同様に試験した。

得られたコーティング組成物は、分散性が悪く、すでに調製直後にゲル化しており、均一な薄膜を形成することはできなかった。ヘイズと屈折率の測定、および、室温放置の観察は中止した。

（蒸着膜との密着性）

厚さ80 μm のトリアセチルセルロースフィルム（FT-T80UZ、富士写真フィルム（株）製）上に厚さ3 μm のペンタエリスリトールトリアクリレート硬化膜を形成した後、実施例1及び比較例2-2で得られたコーティング組成物をバーコーター#2で塗工し、60℃で1分間加熱乾燥した後、500

mJのUV照射によって硬化させ、硬化後膜厚が0.1 μm の透明膜を形成した。次に、以下の条件でPVD法により膜厚84.7 μm のシリカ蒸着膜を形成した。

<PVD法条件>

- 5 ・熱蒸着用ターゲット：一酸化ケイ素（純度99.9%）
- ・出力：電流値0.4A、電圧480V
- ・真空チャンバー内の真空度：0.13Pa
- ・アルゴン流量：38.8 sccm
- ・酸素流量：5 sccm
- 10 ・蒸着速度：8.47 nm/分

得られた蒸着膜について後述する密着性試験（セロハンテープ基盤目剥離試験）を行った。試験結果を第2表（図16）に示す。比較例2-2のコーティング組成物から形成した硬化膜の上を被覆したシリカ蒸着膜は全面が剥離したのに対し、実施例1のコーティング組成物から形成した硬化膜を被覆したシリカ蒸着膜は全く剥離せず、塗膜への良好な密着性を示した。

（実施例2）

本実施例では図4に示す構成の反射防止フィルムF1を作成した。反射防止フィルムF1は、基材フィルム24の上にクリアハードコート層25、中屈折率層26、高屈折率層27、低屈折率層28を順次積層した構成であり、そのうちの

20 うちの高屈折率層と中屈折率層を、本発明に係るコーティング組成物を用いて形成した。

（1）高屈折率層用コーティング液の調製

ルチル型酸化チタンとして、 Al_2O_3 およびステアリン酸で被覆した、一次粒径約0.03 μm のルチル型酸化チタンを100部用意した。電離放射線硬化性バインダー成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート（PET

25 30、日本化薬社製）を20部用意した。分散剤としては、エチレンオキサシ

ド鎖を有し且つアニオン性の極性基を有する分散剤（アジスパーPA111、味の素（株）製）を20部用意した。

これらの材料をメチルイソブチルケトンに混合して、固形分濃度を15重量%とし、そこに分散メディアとしてジルコニアボールを添加して、ペイント

5 シェーカーにて7時間以上撹拌した。

得られた分散液に、光開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（イルガキュアー 184）を3部添加した後、メチルイソブチルケトンを添加して固形分濃度を3重量%に希釈し、屈折率1.90の高屈折率層用コーティング液を得た。

10 (2) 中屈折率層用コーティング液の調製

ペイントシェーカーで撹拌して得られた上記分散液に、光開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（イルガキュアー 184）を3部添加した。この混合液100部に対して、ジペンタエリスリトールペン
15 タアクリレート（DPPE）60部をさらに添加した後、メチルイソブチルケトンを添加して固形分濃度を3重量%に希釈し、屈折率1.76の中屈折率層用コーティング液を得た。

(3) 塗工、硬化

PET（ポリエチレンテレフタレート）基材上に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）からなる、屈折率1.52、乾燥後厚さ3μ
20 m以上のクリアハードコート層を塗工した。得られたクリアハードコート層の上に、上記中屈折率層用コーティング液（屈折率1.76）を塗工し、屈折率1.76、乾燥後厚さ60nmの中屈折率層を形成し、さらに、その上に上記高屈折率層用コーティング液（屈折率1.90）を塗工し、屈折率1.90、乾燥後厚さ80nmの高屈折率層を形成し、UV硬化した。このようにして、
25 基材の片面にハードコート層、中屈折率層及び高屈折率層が、この順序で積層した層構成を有する反射防止フィルム用屈折率調整フィルム（すなわち中間製

品) が得られた。この屈折率調整フィルムの高屈折率層上に、シリコン含有フッ化ビニリデン共重合体からなる屈折率 1.42、乾燥後厚さ 100 nm の低屈折率層を塗工し、反射防止フィルムを得た。

(4) 評価

- 5 実施例 2 により得られた反射防止フィルムについて、下記方法により反射率、鉛筆硬度、密着性、塗工斑を評価した。反射防止フィルムの層構成と評価結果を、第 3 表及び第 4 表 (図 17、図 18) にそれぞれ示す。

実施例 2 により得られた反射防止フィルムは、450 ~ 650 nm の可視光の反射率が 0.4 ~ 0.7 % であった。また、この反射防止フィルムは、3 H
10 の鉛筆硬度を有していた。

また、クリアハードコート層上へ中屈折率層用コーティング液を塗工する時に斑を生じると、その上に高屈折率層、さらには低屈折率層という具合に層を重ねるごとに、下層の斑が一層目立つようになり、各層がそれぞれ斑を生じるなどして、製品にはできない外観となってしまうが、本実施例では、溶剤
15 の変更により、クリアハードコート層上への均一な薄膜塗工性能が向上し、斑の発生を抑えることができた。

< 評価方法 >

(a) 反射率

サンプルの裏面に、裏面反射の影響を考慮して黒ビニルテープを貼り、分光
20 光度計により 380 nm ~ 780 nm の反射率を測定した。一点測定の場合には、特に人間が一番眩しいと感じる波長 550 nm の値を示した。

(b) 硬度

J I S 5400 に従い鉛筆硬度を測定した。すなわち、サンプルに 1 kg 荷重をかけた鉛筆により筆記を 5 本ほど行い、5 本中 4 本が無傷となる最も硬
25 い鉛筆と同じ硬度を有すると評価した。

(c) 密着性

- J I S 5 4 0 0 に従いセロハンテープ基盤目剥離試験を行った。すなわち、塗膜表面にカッターで縦11本×横11本の傷を直交させて付け、1mm幅で100個の基盤目状の柵目を設けた。その上からニチバン製セロハンテープを強く密着させた後、5回連続して一気に引き剥がし、膜面に残った柵目の数を数えた。

(d) 塗工斑

サンプルの上、3～5mmの高さから3輝線蛍光灯で照らし、塗工斑（干渉膜なので、斑、すなわち異なる干渉色が見える。）の有無を観察した。

(実施例3)

- 10 本実施例では図5に示す構成の反射防止フィルムF2を作成した。反射防止フィルムF2は、基材フィルム24の上にクリアハードコート層25、高屈折率層27、低屈折率層28を順次積層した構成であり、そのうちの高屈折率層を本発明に係るコーティング組成物を用いて形成した。

(1) 高屈折率層用コーティング液の調製

- 15 ルチル型酸化チタンとして、 ZrO_2 およびステアリン酸で被覆した、一次粒径約0.03 μm のルチル型酸化チタンを100部用意した。電離放射線硬化性バインダー成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート（PET30、日本化薬社製）を40部用意した。分散剤としては、エチレンオキサイド鎖を有し且つアニオン性の極性基を有する分散剤を20部用意した。

- 20 これらの材料をメチルイソブチルケトンに混合して、固形分濃度を15重量%とし、そこに分散メディアとしてジルコニアボールを添加して、ペイントシェーカーにて7時間以上撹拌した。

- 得られた分散液に、光開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（イルガキュアー184）を3部添加、及び、ペンタエリスリトールペンタアクリレート（DPPA）40部を添加した後、メチルイソブチルケトンに添加して固形分濃度を2重量%に希釈し、屈折率1.76の高屈折
- 25

率層用コーティング液を得た。

(2) 塗工、硬化

- TAC（トリアセチルセルロース）基材上に、ペンタエリスリトールトリアクリレートからなる、屈折率1.51、乾燥後厚さ3 μ m以上のクリアハード
- 5 コート層を塗工し、さらに、その上に上記高屈折率層用コーティング液（屈折率1.76）を塗工して、屈折率1.76、乾燥後厚さ90nmの高屈折率層を形成し、UV硬化した。このようにして、基材の片面にハードコート層及び高屈折率層が、この順序で積層した層構成を有する反射防止フィルム用屈折率調整フィルム（すなわち中間製品）が得られた。この屈折率調整フィルムの高
- 10 屈折率層上に、シリコン含有フッ化ビニリデン共重合体からなる屈折率1.42、乾燥後厚さ90nmの低屈折率層を塗工し、反射防止フィルムを得た。

(3) 評価

- 実施例3により得られた反射防止フィルムについて、実施例2と同様に試験した。層構成と試験結果を第3表、第4表にそれぞれ示す。実施例3により得
- 15 られた反射防止フィルムは、人間が最も眩しさを感じ易い550nm波長での反射率が、0.4%であった。また、この反射防止フィルムは、2Hの鉛筆硬度を有していた。

(実施例4)

- 本実施例では図6に示す構成の反射防止フィルムF3を作成した。反射防止
- 20 フィルムF3は、基材フィルム24の上にフィラー30を含有するマットハードコート層29、高屈折率層27、低屈折率層28を順次積層した構成であり、そのうちの高屈折率層を本発明に係るコーティング組成物を用いて形成した。

(1) 高屈折率層用コーティング液の調製

- 実施例2において屈折率1.76の中屈折率層用コーティング液を調製する
- 25 に際して、溶剤をメチルイソブチルケトン（MIBK）から、MIBK95部とブチルセロソルブ5部の混合溶剤に変更するほかは同様に行って、屈折率1.

7 6の高屈折率層用コーティング液を得た。

(2) 塗工、硬化

TAC基材上に、下記組成を有する屈折率1.52のマットハードコート層用コーティング液を塗工し、表面タックが残らない程度にUV硬化し、屈折率

5 1.52、乾燥後厚さ3 μ mで、且つ、微細凹凸を有するアンチグレア性のマットハードコート層を形成した。

<マットハードコート層用コーティング液>

・ペンタエリスリトールトリアクリレート：2部

・スチレンペースト（ペンタエリスリトールトリアクリレート／ビーズ＝6／

10 4、粒径3.5 μ m）：0.5部

・セルロースアセテートポリプロピオネート（CAP）（固形分10重量%の酢酸エチル溶液）：2.3部

・溶剤（トルエン／シクロヘキサノン＝7／3）：4.4部

・開始剤（イルガキュアー 651）：0.06g

15 得られたマットハードコート層の微細凹凸表面に、上記高屈折率層用コーティング液（屈折率1.76）を塗工し、UV硬化して、屈折率1.76、乾燥後厚さ60nmの高屈折率層を形成した。このようにして、基材の片面にアンチグレア性を有するハードコート層及び高屈折率層が、この順序で積層した層構成を有する反射防止フィルム用屈折率調整フィルム（すなわち中間製品）が
20 得られた。この屈折率調整フィルムの高屈折率層上に、シリコン含有フッ化ビニリデン共重合体からなる屈折率1.42、乾燥後厚さ90nmの低屈折率層を塗工し、UVで完全硬化することにより反射防止フィルムを得た。

(3) 評価

実施例4により得られた反射防止フィルムについて、実施例2と同様に試験
25 した。層構成と試験結果を第3表、第4表にそれぞれ示す。実施例4により得られた反射防止フィルムは、人間が最も眩しさを感じ易い550nm波長での

反射率が、0.6%であった。また、この反射防止フィルムは、2Hの鉛筆硬度を有していた。

また、本実施例では、溶剤の変更により、微細凹凸表面を有するマットハードコート層への塗工適正が向上し、高屈折率層用コーティング液を斑を生じることなく塗工できた。

(実施例5)

本実施例では図7に示す構成の反射防止フィルムF4を作成した。反射防止フィルムF4は、基材フィルム24の上に透明導電層31、フィラー30を含有する異方導電性マットハードコート層29、高屈折率層27、低屈折率層28を順次積層した構成であり、そのうちの高屈折率層を本発明に係るコーティング組成物を用いて形成した。

(1) 塗工、硬化

実施例4において、TAC基材上に透明導電層を設け、マットハードコート層用コーティング液中に導電性材料として金-ニッケル樹脂ビーズ（ブライトGNR4.6-EH、日本化学工業製）を0.005部添加したほかは、実施例4と同様に行った。

すなわち、TAC基材上にATO含有透明導電インキ（住友大阪セメント製、スミセファインASP-BJ-1）を塗工し、表面タックが残らない程度にUV硬化し、乾燥膜厚2 μ mの透明導電層を形成した。得られた透明導電層の上に、導電材料を添加したマットハードコート層用コーティング液を塗工し、UV硬化して、屈折率1.52、乾燥後厚さ3~4 μ mで、且つ、微細凹凸を有するアンチグレア性の異方導電性マットハードコート層を形成した。

次に、得られたマットハードコート層の上に、高屈折率層用コーティング液（屈折率1.76）を塗工し、UV硬化して、屈折率1.76、乾燥後厚さ60nmの高屈折率層を形成した。その後、高屈折率層上に、シリコン含有フッ化ビニリデン共重合体からなる屈折率1.42、乾燥後厚さ90nmの低屈折

率層を形成し、UVで完全硬化することにより反射防止フィルムを得た。

(2) 評価

実施例5により得られた反射防止フィルムについて、実施例2と同様に試験した。層構成と試験結果を第3表、第4表にそれぞれ示す。実施例5により得られた反射防止フィルムは、人間が最も眩しさを感じ易い550nm波長での反射率が、0.6%であった。また、この反射防止フィルムは、2Hの鉛筆硬度を有していた。

(実施例6)

本実施例では図8に示す構成の反射防止フィルムF5を作成した。反射防止フィルムF5は、基材フィルム24の上に高屈折率クリアハードコート層32、高屈折率層27、低屈折率層28を順次積層した構成であり、そのうちの高屈折率クリアハードコート層及び高屈折率層を本発明に係るコーティング組成物を用いて形成した。

(1) 高屈折率層用コーティング液の調製

ルチル型酸化チタンとして、 ZrO_2 およびステアリン酸で被覆した、一次粒径約0.03 μm のルチル型酸化チタンを100部用意した。電離放射線硬化性バインダー成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート(PET30、日本化薬社製)を40部用意した。分散剤としては、エチレンオキサイド鎖を有し且つアニオン性の極性基を有する分散剤を20部用意した。

これらの材料をメチルイソブチルケトンに混合して、固形分濃度を15重量%とし、そこに分散メディアとしてジルコニアボールを添加して、ペイントシェーカーにて7時間以上撹拌した。

得られた分散液に、光開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(イルガキュアー184)を3部、及び、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(DPPA)40部を添加した後、メチルイソブチルケトンに添加して固形分濃度を3重量%に希釈し、屈折率1.84の高屈折率層

用コーティング液を得た。

(2) 高屈折率クリアハードコート層用コーティング液の調製

ペイントシェーカーで攪拌して得られた上記分散液に光開始剤として1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン (イルガキュアー 184) を
5 3部添加した。この混合物100部に対し、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート (DPPEA) 20部と、ペンタエリスリトールトリアクリレート55部を十分に混合して、屈折率1.70の高屈折率クリアハードコート層用コーティング液を得た。このコーティング液は分散性が良好であるため、バインダー量を増加しても基材フィルムとのヘイズ差は0.01であった。

10 (3) 塗工、硬化

TAC基材上に、屈折率1.70の上記高屈折率クリアハードコート層用コーティング液を塗工し、表面タックが残らない程度にUV硬化して、屈折率1.70、乾燥後厚さ5 μ mの高屈折率クリアハードコート層を形成した。このようにして、基材の片面に高屈折率クリアハードコート層を設けた反射防止フィルム用屈折率調整フィルム (すなわち中間製品) が得られた。それから、高屈
15 折率クリアハードコート層の上に、屈折率1.84の高屈折率層用コーティング液を塗工し、UV硬化して、屈折率1.84、乾燥後厚さ60nmの高屈折率層を形成した。このようにして、基材の片面に高屈折率クリアハードコート層及び高屈折率層が、この順序で積層した層構成を有する反射防止フィルム用屈折
20 率調整フィルム (すなわち中間製品) が得られた。この屈折率調整フィルムの高屈折率層上に、シリコン含有フッ化ビニリデン共重合体からなる屈折率1.42、乾燥後厚さ90nmの低屈折率層を形成し、UVで完全硬化することにより反射防止フィルムを得た。

(4) 評価

25 実施例6により得られた反射防止フィルムについて、実施例2と同様に試験した。層構成と試験結果を第3表、第4表にそれぞれ示す。実施例6により得

られた反射防止フィルムは、人間が最も眩しさを感じ易い550nm波長での反射率が、0.2%であった。また、この反射防止フィルムは、2Hの鉛筆硬度を有していた。

(実施例7)

- 5 本実施例では図9に示す構成の反射防止フィルムF6を作成した。反射防止フィルムF6は、基材フィルム24の上にフィラー30を含有する高屈折率マットハードコート層33、低屈折率層28を順次積層した構成であり、そのうちの高屈折率マットハードコート層を本発明に係るコーティング組成物を用いて形成した。

10 (1) 高屈折率マットハードコート層用コーティング液の調製

- 実施例6と同様に屈折率1.70のクリアハードコート層用コーティング液を調製し、得られたコーティング液を使用して下記組成を有する屈折率1.66の高屈折率マットハードコート層用コーティング液を得た。ルチル型酸化チタン超微粒子の分散性は、マット材（アクリルビーズ）やバインダーを添加しても安定で、基材フィルムとのヘイズ差は、マット材を含有した高屈折率マットハードコート層用コーティング液を塗工し、表面を未処理PETでラミネートし、UV硬化後に剥離することにより凹凸形状のない状態にして測定したところ、0.01であった。

<高屈折率マットハードコート層用コーティング液>

- 20 ・屈折率1.70のクリアハードコート層用コーティング液（固形分50重量%）：4部
- ・アクリルペースト（ペンタエリスリトールトリアクリレート／ビーズ＝6／4、粒径3.5μm）：0.5部
- ・セルロースアセテートポリプロピオネート（CAP）（固形分10重量%の酢酸エチル溶液）：2.3部
- 25 ・溶剤（トルエン）：2.4部

・開始剤（イルガキュアー 651）：0.06部

（2）塗工、硬化

TAC基材上に、屈折率1.66の上記高屈折率マットハードコート層用コーティング液を塗工し、表面タックが残らない程度にUV硬化して、微細凹凸表面を有し、屈折率1.66、乾燥後厚さ3 μ mの高屈折率マットハードコート層を形成した。このようにして、基材の片面にアンチグレア性を有する高屈折率ハードコート層を積層した層構成を有する反射防止フィルム用屈折率調整フィルム（すなわち中間製品）が得られた。この屈折率調整フィルムの高屈折率マットハードコート層の上に、シリコン含有フッ化ビニリデン共重合体からなる屈折率1.42、乾燥後厚さ90nmの低屈折率層を塗工し、UVで完全硬化することにより反射防止フィルムを得た。

（3）評価

実施例7により得られた反射防止フィルムについて、実施例2と同様に試験した。層構成と試験結果を第3表、第4表にそれぞれ示す。実施例7により得られた反射防止フィルムは、人間が最も眩しさを感じ易い550nm波長での反射率が、0.8%であった。また、この反射防止フィルムは、2Hの鉛筆硬度を有していた。

（実施例8）

本実施例では図10に示す構成の反射防止フィルムF7を作成した。反射防止フィルムF7は、基材フィルム24の上にフィラー30を含有する高屈折率マットハードコート層33、高屈折率層27、低屈折率層28を順次積層した構成であり、そのうちの高屈折率マットハードコート層及び高屈折率層を本発明に係るコーティング組成物を用いて形成した。

（1）塗工、硬化

TAC基材上に、実施例7において得た屈折率1.66の高屈折率マットハードコート層用コーティング液を塗工し、微細凹凸表面を有し、屈折率1.6

6、乾燥後厚さ $3\mu\text{m}$ の高屈折率マットハードコート層を形成した。さらに、その上に、実施例3において得た屈折率1.84の高屈折率層用コーティング液を塗工し、表面タックが残らない程度にUV硬化して、屈折率1.84、乾燥後厚さ 180nm の高屈折率層を形成した。得られた高屈折率層の上に、シリコン含有フッ化ビニリデン共重合体からなる屈折率1.40、乾燥後厚さ 90nm の低屈折率層を塗工し、UVで完全硬化することにより反射防止フィルムを得た。

(2) 評価

実施例8により得られた反射防止フィルムについて、実施例2と同様に試験した。層構成と試験結果を第3表、第4表にそれぞれ示す。実施例8により得られた反射防止フィルムは、人間が最も眩しさを感じ易い 550nm 波長での反射率が、0.5%であった。また、この反射防止フィルムは、2Hの鉛筆硬度を有していた。

(実施例9)

本実施例では図11に示す構成の反射防止フィルムF8を作成した。反射防止フィルムF8は、基材フィルム24の上にフィラー30を含有する高屈折率マットハードコート層33、高屈折率層27、低屈折率層28、防汚層34を順次積層した構成であり、そのうちの高屈折率マットハードコート層及び高屈折率層を本発明に係るコーティング組成物を用いて形成した。

(1) 塗工、硬化

TAC基材上に、屈折率1.66の高屈折率マットハードコート層、及び、屈折率1.84の高屈折率層を形成するまでは前記実施例8と同様に行った。さらに、屈折率1.84の高屈折率層の上に、屈折率1.45の低屈折率層用コーティング液としてゾルーゲル SiO_2 インキをコーティングし、 80°C で1分間乾燥した後、 40°C で1週間エージングを行い、完全に硬化させた。得られた低屈折率層の上に、フッ素系防汚材料をコーティングし、防汚層を形成し、

反射防止フィルムを得た。

(2) 評価

実施例 9 により得られた反射防止フィルムについて、実施例 2 と同様に試験した。層構成と試験結果を第 3 表、第 4 表にそれぞれ示す。実施例 9 により得られた反射防止フィルムは、人間が最も眩しさを感じ易い 550 nm 波長での反射率が、1.2% であった。また、この反射防止フィルムは、3H の鉛筆硬度を有していた。

(実施例 10)

本実施例では図 12 に示す構成の反射防止フィルム F9 を作成した。反射防止フィルム F9 は、基材フィルム 24 の上にクリアハードコート層 25、中屈折率層 26、高屈折率層 27、低屈折率層 28 を順次積層した構成であり、そのうちの中屈折率層を本発明に係るコーティング組成物を用いて形成した。

(1) 塗工、硬化

PET 基材上に、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) からなる、屈折率 1.52、乾燥後厚さ 7 μ m 以上のクリアハードコート層を塗工し、さらに、その上に、実施例 3 において得た高屈折率層用コーティング液 (屈折率 1.76) を塗工し、完全に UV 硬化して、屈折率 1.76、乾燥後厚さ 70 nm の中屈折率層を形成した。得られた中屈折率層上に、スパッタリングによって屈折率 1.90、厚さ 80 nm の酸化チタン膜 (TiO_x) を高屈折率層として形成し、更に、その上に、同じくスパッタリングによって屈折率 1.47、厚さ 90 nm の酸化ケイ素膜 (SiO_x) を低屈折率層として形成した。さらに、その上に、フッ素系防汚材料を塗工し、防汚層を形成し、反射防止フィルムを得た。

(2) 評価

実施例 10 により得られた反射防止フィルムについて、実施例 2 と同様に試験した。層構成と試験結果を第 3 表、第 4 表にそれぞれ示す。実施例 10 によ

り得られた反射防止フィルムは、450nm～650nmの可視光領域の反射率が、0.3～1.2%であった。また、この反射防止フィルムは、3Hの鉛筆硬度を有していた。

(実施例11)

- 5 本実施例では図13に示す構成の反射防止フィルムF10を作成した。反射防止フィルムF10は、基材フィルム24の上に透明導電層31、異方導電性クリアハードコート層25、中屈折率層26、高屈折率層27、低屈折率層28、防汚層34を順次積層した構成であり、そのうちの中屈折率層を本発明に係るコーティング組成物を用いて形成した。

10 (1) 塗工、硬化

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA)に、導電性材料として金-ニッケル樹脂ビーズ(ブライトGNR4.6-EH、日本化学工業製)を0.005部添加してなる、屈折率1.52のクリアハードコート層用コーティング液を調製した。

- 15 次に、PET基材上に実施例5と同様のATO含有透明導電インキ(住友大阪セメント製、スミセファインASP-BJ-1)を塗工し、表面タックが残らない程度にUV硬化し、乾燥膜厚2μmの透明導電層を形成した。得られた透明導電層の上に、上記の導電材料を添加したクリアハードコート層用コーティング液を塗工し、UV硬化して、屈折率1.52、乾燥後厚さ7μm以上の
- 20 異方導電性クリアハードコート層を塗工し、さらに、その上に、実施例3において得た高屈折率層用コーティング液(屈折率1.76)を塗工し、完全にUV硬化して、屈折率1.76、乾燥後厚さ70nmの中屈折率層を形成した。得られた中屈折率層上に、スパッタリングによって屈折率1.90、厚さ80nmの酸化チタン膜(TiO_x)を高屈折率層として形成し、更に、その上に、
- 25 同じくスパッタリングによって屈折率1.47、厚さ90nmの酸化ケイ素膜(SiO_x)を低屈折率層として形成した。さらに、その上に、フッ素系防汚

材料を塗工し、防汚層を形成し、反射防止フィルムを得た。

(2) 評価

実施例 11 により得られた反射防止フィルムについて、実施例 2 と同様に試験した。層構成と試験結果を第 3 表、第 4 表にそれぞれ示す。実施例 11 により得られた反射防止フィルムは、実施例 10 のものと同様に、450 nm ~ 650 nm の可視光領域の反射率が、0.3 ~ 1.2 % であった。また、鉛筆硬度も 3H だった。

(実施例 12)

本実施例では図 14 に示す構成の反射防止フィルム F11 を作成した。反射防止フィルム F11 は、基材フィルム 24 の上に透明導電層 31、フィラー 30 を含有する高屈折率マットハードコート層 33、低屈折率層 28 を順次積層した構成であり、そのうちの高屈折率マットハードコート層を本発明に係るコーティング組成物を用いて形成した。

(1) 透明導電層用コーティング液の調製

希釈溶剤を除く下記成分を混合し十分に攪拌した後、さらに希釈溶剤を混合して、透明導電層用コーティング液（固形分約 10 重量%）を調製した。

<透明導電層用コーティング液>

- ・ATO : 29.4 部
- ・OH 基含有バインダー 1（ウレタンアクリレート） : 14.2 部
- 20 ・OH 基含有バインダー 2（ペンタエリスリトールトリアクリレート（PETA）／ヘキサンジオールジアクリレート（HDDA）= 7／3） : 27.8 部
- ・溶剤（メチルセロソルブ） : 55.0 部
- ・開始剤（イルガキュアー 184） : 3 部
- ・希釈溶剤（シクロヘキサノン／トルエン= 3／7） : 58.4 部

25 (2) 異方導電性高屈折率マットハードコート層用コーティング液の調製

実施例 6 と同様に屈折率 1.70 のグリアハードコート層用コーティング液

を調製し、得られたコーティング液を使用して下記組成を有する屈折率1.66の異方導電性高屈折率マットハードコート層用コーティング液を得た。導電性微粒子としては、平均粒子径 $5\mu\text{m}$ の金-ニッケル樹脂ビーズ（ブライトGNR 4.6-EH、日本化学工業製）を用いた。ルチル型酸化チタン超微粒子の分散性は、マット材（アクリルビーズ）やバインダーを添加しても安定で、基材フィルムとのヘイズ差は0.01であった。

<異方導電性高屈折率マットハードコート層用コーティング液>

- ・屈折率1.70のクリアハードコート層用コーティング液（固形分50重量%）：4部
- 10 ・アクリルペースト（ペンタエリスリトールトリアクリレート／ビーズ=6／4、粒径 $3.5\mu\text{m}$ ）：0.5部
- ・セルロースアセテートポリプロピオネート（CAP）（固形分10重量%の酢酸エチル溶液）：2.3部
- ・開始剤（イルガキュアー 651）：0.06部
- 15 ・導電性微粒子（ブライトGNR 4.6-EH、日本化学工業社製）：0.0045部（全バインダー成分の0.1重量%）
- ・溶剤（トルエン）：2.4部

（2）塗工、硬化

TAC基材上に、前記透明導電層用コーティング液（固形分約10%）を塗工し、表面タックが残らない程度にUV硬化して、乾燥後厚さ $1.2\mu\text{m}$ の透明導電層を形成した。この導電層上に、さらに屈折率1.66の上記異方導電性高屈折率マットハードコート層用コーティング液を塗工、乾燥し、表面タックが残らない程度にUV硬化して、微細凹凸表面を有し、屈折率1.66、硬化後厚さ $3\mu\text{m}$ 、表面抵抗 $2 \times 10^7 \Omega/\square$ の異方導電性高屈折率マットハードコート層を形成した。得られた異方導電性高屈折率マットハードコート層の上に、シリコン含有フッ化ビニリデン共重合体からなる屈折率1.42、乾燥後

厚さ 90 nm の低屈折率層を塗工し、UV で完全硬化することにより反射防止フィルムを得た。なお、PET 基材を用いた場合も、同様に反射防止フィルムを作成することができた。

(3) 評価

- 5 実施例 12 により得られた反射防止フィルムについて、実施例 2 と同様に試験した。層構成と試験結果を第 3 表、第 4 表にそれぞれ示す。実施例 12 により得られた反射防止フィルムは、人間が最も眩しさを感じ易い 550 nm 波長での反射率が、0.8% であった。また、この反射防止フィルムは、2H の鉛筆硬度を有していた。

10 (比較例 4)

ルチル型酸化チタンとして、 Al_2O_3 およびステアリン酸で被覆した、一次粒径約 0.03 μm のルチル型酸化チタンを 100 部用意した。電離放射線硬化性バインダー成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート (PET 30、日本化薬社製) を 20 部用意した。分散剤は用いなかった。

- 15 これらの材料をメチルイソブチルケトンに混合して、固形分濃度を 15 重量% とし、そこに分散メディアとしてジルコニアボールを添加して、ペイントシェーカーにて 7 時間以上攪拌した。

得られた分散液に、光開始剤として 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル (イルガキュアー 184) を 3 部添加した後、メチルイソブチルケトンに添加して固形分濃度を 3 重量% に希釈し、屈折率 1.90 の高屈折率層用コーティング液を得た。

得られたコーティング液を塗工したところ、塗膜は白濁していた。また、コーティング液を数時間放置したところ、沈降物が見られた。

(比較例 5)

- 25 ルチル型酸化チタンとして、 Al_2O_3 で被覆したが、アニオン性化合物では被覆していない、一次粒径約 0.03 μm のルチル型酸化チタンを 100 部用

意した。電離放射線硬化性バインダー成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート（PET30、日本化薬社製）を20部用意した。分散剤としては、エチレンオキサイド鎖を有し且つアニオン性の極性基を有する分散剤（ホスマーM）を20部用意した。

- 5 これらの材料をメチルイソブチルケトンに混合して、固形分濃度を15重量%とし、そこに分散メディアとしてジルコニアボールを添加して、ペイントシェーカーにて7時間以上撹拌した。

得られた分散液に、光開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（イルガキュアー 184）を3部添加した後、メチルイソブチルケトン

10 ルケトンに添加して固形分濃度を3重量%に希釈し、コーティング液を得た。

得られたコーティング液を塗工したところ、塗膜は白濁していた。また、コーティング液を数時間放置したところ、沈降物が見られた。

（比較例6）

- 市販のジルコニア（ ZrO_2 ）分散液（固形分15重量%、溶剤：トルエン2
- 15 5.5/アセチルアセトン42/その他17.5、住友大阪セメント製）中に、電離放射線硬化性バインダー成分として、ペンタエリスリトールトリアクリレート（PET30、日本化薬社製）を3部添加し、屈折率1.76の高屈折率層用コーティング液を調製し、当該高屈折率層用コーティング液を用いて実施例3及び実施例10と同じ層構成の反射防止フィルムを作成した。

- 20 実施例3と同じ層構成の反射防止フィルムは、鉛筆硬度がFであり、且つ、クリアハードコート層との密着性はなかった。

実施例10と同じ層構成の反射防止フィルムは、鉛筆硬度がHであり、且つ、クリアハードコート層との密着性はなかった。

- さらに、溶剤系が複雑なため、乾燥時に斑が生じ易かった。また、コーティ
- 25 ングに適したケトン系溶剤を用いて固形分15%の上記ジルコニア（ ZrO_2 ）分散液を固形分3%に希釈すると、分散剤との相性が悪いためか、分散性が悪

化してしまうという問題も生じた。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも、(1) 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され、
5 0.01～0.1 μm の範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、
(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、
(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、
(4) 有機溶剤、
からなることを特徴とする、コーティング組成物。
- 10 2. 前記無機化合物は、アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化スズ、アンチモンをドーブした酸化スズ (ATO)、スズをドーブした酸化インジウム (ITO)、亜鉛をドーブした酸化インジウム (IZO)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛 (AZO)、及び、フッ素をドーブした酸化スズ (FTO) よりなる群から選ばれることを特徴とする、請求の範囲第1項に
15 記載のコーティング組成物。
3. 前記分散剤は、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖にアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有し、数平均分子量が2,000から20,000の化合物であることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物。
- 20 4. 前記バインダー成分は、分子中にアニオン性の極性基を有するバインダー成分であることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物。
5. 前記バインダー成分のアニオン性極性基が、水素結合形成基であることを特徴とする、請求の範囲第4項に記載のコーティング組成物。
- 25 6. 前記バインダー成分の水素結合形成基が、水酸基であることを特徴とする、請求の範囲第5項に記載のコーティング組成物。

7. 分子中に水酸基を有する前記バインダー成分が、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、及び、ジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群から選ばれる一又は二以上の成分であることを特徴とする、請求の範囲第6項に記載のコーティング組成物。
8. 前記酸化チタン10重量部に対して、分子中にアニオン性の極性基を有する前記バインダー成分を4～20重量部、及び、分散剤を2～4重量部の割合で含有することを特徴とする、請求の範囲第4項に記載のコーティング組成物。
9. 前記酸化チタン10～20重量部に対して、分子中にアニオン性の極性基を有する前記バインダー成分を4～40重量部、及び、分散剤を2～10重量部の割合で含有することを特徴とする、請求の範囲第4項に記載のコーティング組成物。
10. アニオン性の極性基を有する前記有機化合物が、有機カルボン酸であることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物。
11. アニオン性の極性基を有する前記有機金属化合物が、シランカップリング剤及び/又はチタネートカップリング剤からなることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物。
12. 前記の有機溶剤は、ケトン系溶剤であることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物。
13. さらに光開始剤として、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニル-エタン-1-オン、及び/又は、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-プロパノール-1-オンを含有することを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物。
14. 全固形分0.5～50重量部に対して、前記有機溶剤が50～99.5重量部の割合で配合されていることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載

のコーティング組成物。

15. 反射防止膜を形成するために用いられるものであることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載のコーティング組成物。

16. 反射防止膜の中屈折率層又は高屈折率層を形成するために用いられるものであることを特徴とする、請求の範囲第8項に記載のコーティング組成物。

17. 反射防止膜の高屈折率ハードコート層を形成するために用いられるものであることを特徴とする、請求の範囲第9項に記載のコーティング組成物。

18. 前記請求の範囲第1項乃至第14項いずれかに記載のコーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し硬化させることにより得られ、硬化後膜厚が0.05~0.2 μm の時に、屈折率が1.55~2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が1%以内であることを特徴とする、塗膜。

19. 前記請求の範囲第1項乃至第14項いずれかに記載のコーティング組成物を被塗工体の表面に塗布し硬化させることにより得られ、硬化後膜厚が0.2~2.0 μm の時に、屈折率が1.55~2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が10%以内であることを特徴とする、塗膜。

20. 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び/又は有機金属化合物により被覆され0.01~0.1 μm の範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したバインダー中に均一に混合されてなり、

硬化後膜厚が0.05~0.2 μm の時に、屈折率が1.55~2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が基材だけのヘイズ値と変わらないか又は基材だけのヘイズ値との差が1%以内であることを特徴とする、塗膜。

21. 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を

有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したバインダー中に均一に混合されてなり、

- 硬化後膜厚が $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$ の時に、屈折率が $1.55 \sim 2.30$ で、且
- 5 つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が 10% 以内であることを特徴とする、塗膜。

22. 前記分散剤は、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖にアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子
- 10 構造を有することを特徴とする、前記請求の範囲第20項又は第21項に記載の塗膜。

23. 前記バインダーは、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、及び、ジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群か
- 15 ら選ばれる一又は二以上の成分の硬化物であることを特徴とする、前記請求の範囲第20項又は第21項に記載の塗膜。

24. 光透過性を有する1の光透過層からなる単層構造、又は、光透過性を有し且つ互いに屈折率の異なる光透過層を2以上積層した多層構造を有し、

前記光透過層のうちの少なくともひとつが、

- 20 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したバインダー中に均一に混合されてなる硬化層であることを特徴とする、反射防止膜。

- 25 25. 前記硬化層は、必須成分として、

(1) 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有

する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され、 $0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}$ の範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、

(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、

(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、

5 (4) 有機溶剤、

を含有するコーティング組成物を、硬化層により被覆すべき面に塗工し硬化させてなる塗膜であることを特徴とする、前記請求の範囲第24項に記載の反射防止膜。

26. 前記無機化合物は、前記無機化合物は、アルミナ、シリカ、酸化亜鉛、
10 酸化ジルコニウム、酸化スズ、アンチモンをドーブした酸化スズ (ATO)、スズをドーブした酸化インジウム (ITO)、亜鉛をドーブした酸化インジウム (IZO)、アルミニウムをドーブした酸化亜鉛 (AZO)、及び、フッ素をドーブした酸化スズ (FTO) よりなる群から選ばれることを特徴とする、前記請求の範囲第24項に記載の反射防止膜。

15 27. アニオン性の極性基を有する前記有機化合物が、有機カルボン酸であることを特徴とする、前記請求の範囲第24項に記載の反射防止膜。

28. アニオン性の極性基を有する前記有機金属化合物が、シランカップリング剤及び／又はチタネートカップリング剤からなることを特徴とする、前記請求の範囲第24項に記載の反射防止膜。

20 29. 前記分散剤は、エチレンオキサイド鎖の骨格を有する主鎖にアニオン性の極性基からなる側鎖又はアニオン性の極性基を有する側鎖が結合した分子構造を有することを特徴とする、前記請求の範囲第24項に記載の反射防止膜。

30. 前記バインダーは、アニオン性極性基を有するバインダー成分の硬化物であることを特徴とする、前記請求の範囲第24項に記載の反射防止膜。

25 31. 前記バインダーは、アニオン性極性基としての水素結合形成基を残した硬化物であることを特徴とする、前記請求の範囲第30項に記載の反射防止

膜。

32. 前記バインダーは、水素結合形成基として水酸基を残した硬化物であることを特徴とする、前記請求の範囲第31項に記載の反射防止膜。

33. 前記バインダーは、ペンタエリスリトール多官能アクリレート、ジペンタエリスリトール多官能アクリレート、ペンタエリスリトール多官能メタクリレート、及び、ジペンタエリスリトール多官能メタクリレートよりなる群から選ばれる1又は2以上の成分の硬化物であることを特徴とする、前記請求の範囲第32項に記載の反射防止膜。

34. 前記光透過層として高屈折率層及び低屈折率層を少なくとも備えると共に1又は2以上の中屈折率層をさらに備えていてもよく、

前記の高屈折率層、中屈折率層及び低屈折率層は、屈折率の高低が交互に入れ替わり且つ低屈折率層が最も鑑賞面側に位置するように積層されており、

前記高屈折率層及び前記中屈折率層のうち少なくとも一つが前記硬化層により形成されていることを特徴とする、前記請求の範囲第24項に記載の反射防止膜。

35. 前記硬化層により形成された高屈折率層及び／又は中屈折率層は、膜厚が0.05～0.2 μ mで、屈折率が1.55～2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が1%以内であることを特徴とする、前記請求の範囲第34項に記載の反射防止膜。

36. 前記高屈折率層及び前記中屈折率層のうち少なくとも一つが水素結合形成基を残した硬化物からなるバインダーを含有していると共に、当該硬化層により形成された高屈折率層又は中屈折率層に隣接して、水素結合形成基を含有する高屈折率層、中屈折率層又は低屈折率層がドライコーティング法により形成されていることを特徴とする、前記請求の範囲第34項に記載の反射防止膜。

37. 水素結合形成基を含有する高屈折率層又は中屈折率層として、酸化チタンを含有するスパッタリング膜が形成されていることを特徴とする、前記請求の範囲第36項に記載の反射防止膜。

38. 水素結合形成基を含有する低屈折率層として、酸化ケイ素を含有する蒸着膜が形成されていることを特徴とする、前記請求の範囲第36項に記載の反射防止膜。

39. 前記光透過層としてハードコート層をさらに備え、当該ハードコート層の鑑賞面側に隣接して前記高屈折率層又は前記中屈折率層が前記硬化層により形成されていることを特徴とする、前記請求の範囲第34項に記載の反射防止膜。

40. 前記光透過層として高乃至中屈折率層として機能し得る屈折率を有する高屈折率ハードコート層及び低屈折率層を少なくとも備え、高屈折率層及び／又は1又は2以上の中屈折率層をさらに備えていてもよく、

前記の高屈折率ハードコート層、高屈折率層、中屈折率層及び低屈折率層は、屈折率の高低が交互に入れ替わり、高屈折率ハードコート層が最も表示媒体との接触面側に位置し、且つ、低屈折率層が最も鑑賞面側に位置するように積層されており、

前記高屈折率ハードコート層が前記硬化層により形成されていることを特徴とする、前記請求の範囲第24項に記載の反射防止膜。

41. 前記硬化層により形成された高屈折率ハードコート層は、防眩性の微細凹凸表面を有していることを特徴とする、前記請求の範囲第40項に記載の反射防止膜。

42. 前記硬化層により形成された高屈折率ハードコート層は、膜厚が0.2～20 μ mで、屈折率が1.55～2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が10%以内であることを特徴とする、前記請求の

範囲第40項に記載の反射防止膜。

43. 前記高屈折率ハードコート層は水素結合形成基を残した硬化物からなるバインダーを含有していると共に、当該高屈折率ハードコート層に隣接して、水素結合形成基を含有する高屈折率層、中屈折率層、低屈折率層又は透明導電層がドライコーティング法により形成されていることを特徴とする、前記請求の範囲第40項に記載の反射防止膜。

44. 光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に、前記請求の範囲第24項乃至第43項いずれかに記載の反射防止膜を、当該反射防止膜の低屈折率層が鑑賞面側に位置するように積層してなることを特徴とする、反射防止フィルム。

45. 前記請求の範囲第24項乃至第43項いずれかに記載の反射防止膜により、当該反射防止膜の低屈折率層が鑑賞面側に位置するように表示面を被覆してなることを特徴とする、画像表示装置。

46. 光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に、高屈折率層を少なくとも備えたと共に、1又は2以上の中屈折率層をさらに備えていてもよく、

前記の高屈折率層及び中屈折率層は、屈折率の高低が交互に入れ替わるように積層されており、前記高屈折率層及び前記中屈折率層のうちの少なくとも一つが、光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され0.01～0.1 μ mの範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したバインダー中に均一に混合されてなる硬化層であることを特徴とする、反射防止フィルムのための中間製品。

47 前記硬化層により形成された高屈折率層及び／又は中屈折率層は、防眩性の微細凹凸表面を有していることを特徴とする、前記請求の範囲第46項に記載の中間製品。

- 48 前記硬化層により形成された高屈折率層及び／又は中屈折率層は、膜厚が0.05～0.2 μ mで、屈折率が1.55～2.30で、且つ、JIS-K7361-1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が1%以内であることを特徴とする、前記請求の範囲第46項に記載の中間製品。

49. 光透過性を有する基材フィルムの少なくとも一面側に、高乃至中屈折率層として機能し得る屈折率を有する高屈折率ハードコート層を少なくとも備えろと共に、高屈折率層及び／又は1又は2以上の中屈折率層をさらに備えていてもよく、

- 10 前記の高屈折率ハードコート層、高屈折率層及び中屈折率層は、屈折率の高低が交互に入れ替わり、高屈折率ハードコート層が最も表示媒体との接触面側に位置するように積層されており、

- 前記高屈折率ハードコート層、高屈折率層及び中屈折率層のうちの少なくとも一つが、光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され0.01～0.1 μ mの範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、及び、アニオン性の極性基を有する分散剤が、硬化したバインダー中に均一に混合されてなる硬化層であることを特徴とする、反射防止フィルムのための中間製品。
- 15

50. 前記硬化層により形成された高屈折率ハードコート層は防眩性の微細凹凸表面を有していることを特徴とする、前記請求の範囲第49項に記載の中間製品。
- 20

51 前記高屈折率層及び／又は中屈折率層は、前記硬化層により形成されていると共に、防眩性の微細凹凸表面を有していることを特徴とする、前記請求の範囲第49項に記載の中間製品。

- 25 52. 前記硬化層により形成された高屈折率ハードコート層は、膜厚が0.2～20 μ mで、屈折率が1.55～2.30で、且つ、JIS-K7361

—1に規定されるヘイズ値が前記基材だけのヘイズ値と変わらないか又は前記基材だけのヘイズ値との差が10%以内であることを特徴とする、前記請求の範囲第49項に記載の反射防止膜。

53. 前記硬化層は、必須成分として、

- 5 (1) 光触媒活性を低下又は消失させる無機化合物とアニオン性の極性基を有する有機化合物及び／又は有機金属化合物により被覆され、0.01～0.1 μm の範囲の一次粒子径を有するルチル型の酸化チタン、

(2) 電離放射線硬化性のバインダー成分、

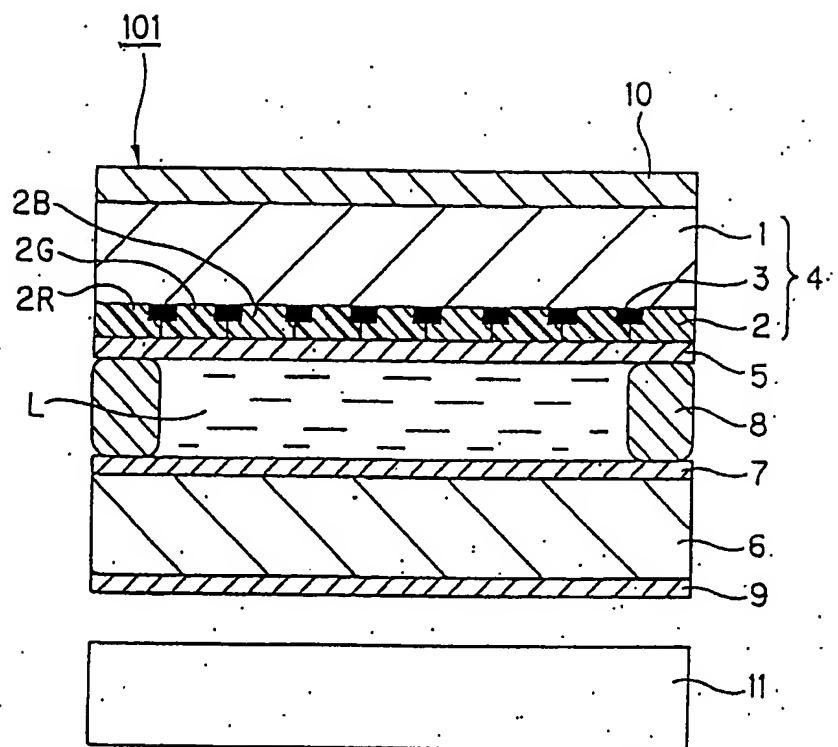
(3) アニオン性の極性基を有する分散剤、及び、

- 10 (4) 有機溶剤、

を含有するコーティング組成物を、硬化層により被覆すべき面に塗工し硬化させてなる塗膜であることを特徴とする、前記請求の範囲第46項乃至第52項いずれかに記載の中間製品。

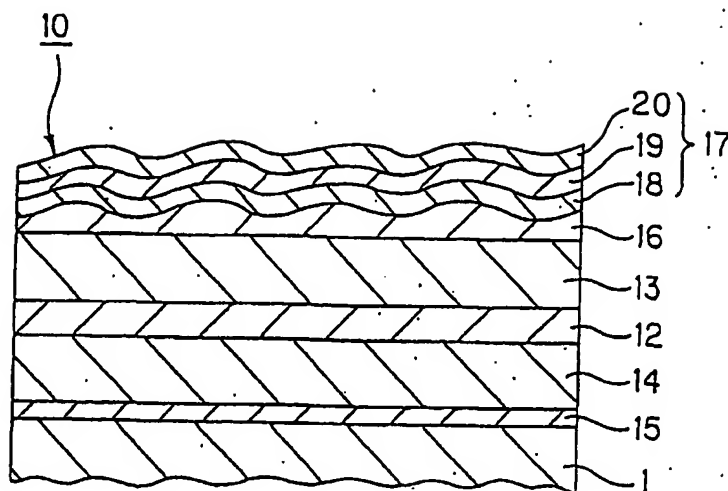
1/10

第1図



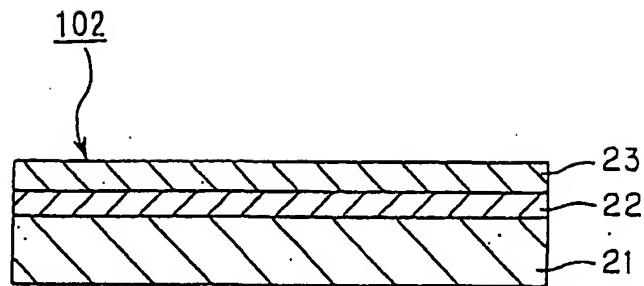
2/10

第2図



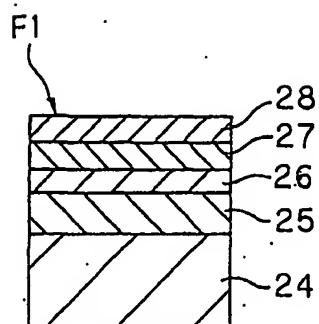
3/10

第3図

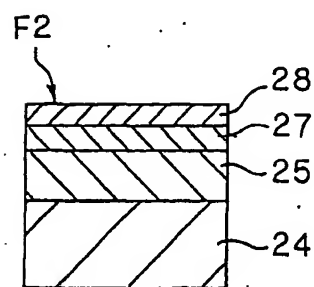


4/10

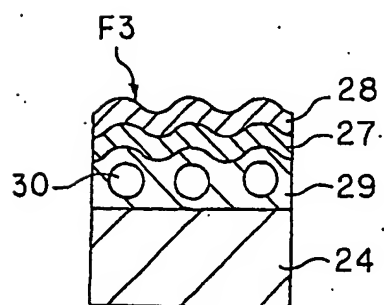
第4図



第5図

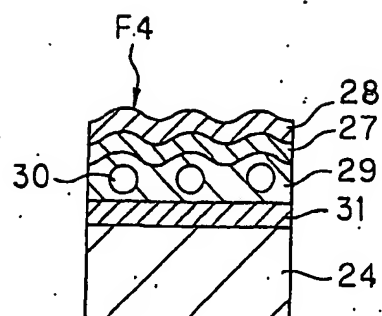


第6図

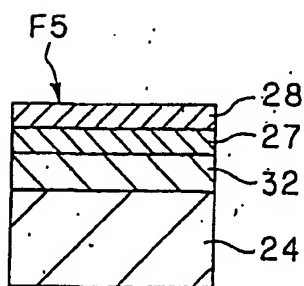


5/10

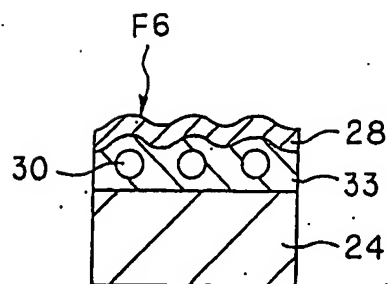
第7図



第8図

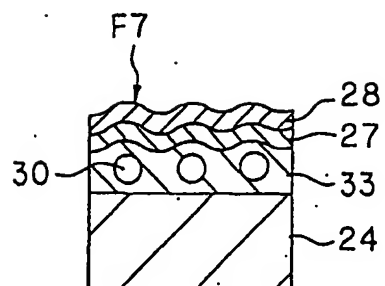


第9図

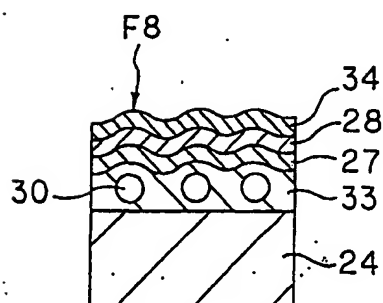


6/10

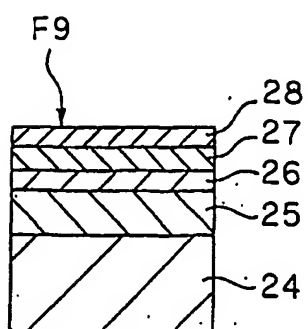
第10図



第11図

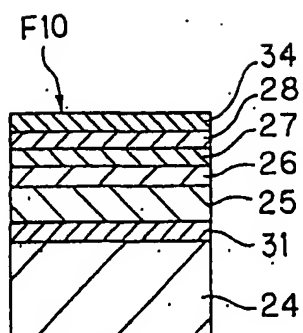


第12図

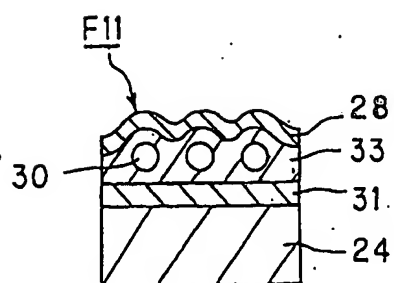


7/10

第 1 3 図



第 1 4 図



8/10

第15図

第1表

	調製直後			室温放置後		
	ヘイズ	屈折率	膜強度	沈殿の有無	ヘイズ	屈折率
実施例1	1.4	1.83	良好	無し	1.4	1.83
比較例1	3.2	1.80	悪い	多量	—	—
比較例2-1	—	—	—	—	—	—
比較例2-2	1.4	1.76	悪い	無し	1.4	1.76
比較例3	—	—	—	—	—	—
基材のみ	1.4	—	—	—	—	—

第16図

第2表

	セロハンテープ基盤目剥離試験
実施例1	剥離なし
比較例2-2	全面剥離

9/10

第 17 図

第 3 表

実施例 No.	基材	屈折率				
		ハードコート層 タイプ	中屈折 率層	高屈折 率層	低屈折 率層	その他
2	PET	クリア ・屈折率1.52	1.76	1.90	1.42	—
3	TAC	クリア ・屈折率1.51	—	1.76	1.42	—
4	同上	マット ・スチレン ビーズ ・粒径3.5 μ m ・屈折率1.52	—	1.76	1.42	—
5	同上	同上 ・但し異方導電性	—	1.76	1.42	基材/H C間 に透明導電層
6	同上	高屈折率クリア ・屈折率1.70	—	1.84	1.42	—
7	同上	高屈折率マット ・アクリル ビーズ ・粒径3.5 μ m ・屈折率1.66	—	—	1.42	—
8	同上	同上	—	1.84	1.40	—
9	同上	同上	—	1.84	1.45	防汚層
10	PET	クリア ・屈折率1.52	1.76	1.90 (スパッタ)	1.47 (スパッタ)	防汚層
11	同上	同上 ・屈折率1.52	1.76	1.90 (スパッタ)	1.47 (スパッタ)	基材/H C間 に透明導電層
12	TAC	異方導電性高屈 折率マット ・アクリル ビーズ ・粒径3.5 μ m ・屈折率1.66 ・金、ニッケル処 理有機ビーズ	—	—	1.42	基材/H C間 に透明導電層

10/10

第 18 図

第 4 表

実施例	反射率	鉛筆 硬度	密着性 (剥離枳数 ／全枳数)	塗工斑
2	0.4~0.7% (450~650nm)	3H	100/100	なし
3	0.4% (550nm)	2H	100/100	なし
4	0.6% (550nm)	2H	100/100	なし
5	0.6% (550nm)	2H	100/100	なし
6	0.2% (550nm)	2H	100/100	なし
7	0.8% (550nm)	2H	100/100	なし
8	0.5% (550nm)	2H	100/100	なし
9	1.2% (550nm)	3H	100/100	なし
10	0.3~1.2% (450~650nm)	3H	100/100	なし
11	0.3~1.2% (450~650nm)	3H	100/100	なし
12	0.8% (550nm)	2H	100/100	なし